ENDEAVOUR

Revue trimestrielle destinée à tenir registre du progrès
des sciences au service du genre humain

VOLUME XIII Juillet 1954 NUMÉRO 51

SOMMAIRE

Article de Tête: La Royal Society of Arts de Grande-Bretagne 115

532.13
Viscosité des liquides — E. N. DA C. ANDRADE — 117

069.5:615.1(492)
Le Musée médico-pharmaceutique d'Amsterdam — D. A. WITTOP KONING — 128

529.78:681.11
Science et chronométrie — ADRIEN JAQUEROD — 134

75.004.6:53:54
Recherches techniques entreprises à la National Gallery de Londres — F. I. G. RAWLINS et A. E. A. WERNER — 140

577.12:576.8.095.18:547.464.3
Une synthèse léthale: éclaircissements biochimiques sur un poison ancien — SIR RUDOLPH PETERS — 147

581.12
Chaînes de réactions en respiration végétale — W. O. JAMES — 155

049.3
Revue des livres 163

Livres reçus 167

Notes biographiques sur les collaborateurs 168

Rédacteur en chef: E. J. HOLMYARD, M.A., M.Sc., D.Litt., F.R.I.C.
Rédacteur adjoint: TREVOR I. WILLIAMS, M.A., B.Sc., D.Phil., F.R.I.C.
Pour les éditions étrangères: J. A. WILCKEN, B.Sc., Ph.D.

Imperial Chemical Industries Limited, Millbank, Londres, S.W.1
Prière d'adresser toute correspondance à la rédaction, North Block, Thames House, Millbank, Londres, S.W.1

La Royal Society of Arts de Grande-Bretagne

C'est à l'occasion du bicentenaire de sa fondation que Derek Hudson et Kenneth W. Luckhurst viennent de publier une histoire de cette illustre Société. Elle vit le jour à un moment de fiévreuse activité commerciale et industrielle, alors que l'industrie artisanale commençait à céder la place à l'usine et que pratiquement chaque chef d'entreprise imaginait quelque invention nouvelle et perfectionnait celles des autres. Ces circonstances favorisèrent la fondation de diverses associations pour l'étude de questions commerciales et industrielles. La *Royal Society of Arts* fut une des premières du genre à prendre naissance en Grande-Bretagne. C'est William Shipley, un obscur professeur de dessin de Northampton, frère de l'évêque de St. Asaph et ami de Benjamin Franklin, qui en fut le promoteur.

Le projet initial de Shipley était d'amener quelques patriotes généreux à constituer un fonds qui permettrait de distribuer des prix d'encouragement aux industriels; mais, comme c'est souvent le cas, le plus difficile était de mettre en route le projet. Shipley, cependant, plein d'enthousiasme, fit part de son idée à Stephen Hales, l'auteur éminent de *Vegetable Statics*, qui l'approuva hautement et pressentit à ce sujet quelques amis influents. Bref, le 22 mars 1754, à une réunion tenue dans un *coffee-house* de Covent Garden, fut fondée la *Society for the Encouragement of Arts, Manufactures and Commerce*. Ce titre, auquel le mot *Royal* fut ajouté en 1908, est resté la désignation officielle de la Société, bien que l'abréviation *Royal Society of Arts* soit plus couramment employée.

La Société répondait évidemment à une nécessité, car elle prit faveur de façon surprenante: dès 1762, le nombre de ses membres dépassait 2500. On relève parmi ceux de la première heure des noms prestigieux: Thomas Chippendale, Robert Clive, Edward Gibbon, William Hogarth, Samuel Johnson, Joshua Reynolds, Samuel Richardson et Horace Walpole.

L'extension rapide de la Société s'explique en partie du fait qu'au XVIIIe siècle il n'existait en Grande-Bretagne aucun service public ni aucune autre institution chargés d'étudier les problèmes agricoles, forestiers, commerciaux et industriels, ou les autres questions d'intérêt public qui sont aujourd'hui confiées à des organismes spécialisés.

Pendant près d'un siècle la Société s'en tint au système de Shipley: donner des primes d'encouragement à des fins déterminées. La distribution annuelle des prix devint un événement social important au début du XIXe siècle: c'est ainsi qu'en 1848 le Prince Consort lui-même remit les récompenses. La Société dirigea ses efforts les plus opiniâtres vers l'avancement de l'agriculture; dans cette tâche elle eut la bonne fortune de pouvoir s'adjoindre, en qualité de président de sa Commission de l'Agriculture, l'agronome célèbre Arthur Young. On peut dire sans exagération que la Société a joué un rôle prépondérant dans la révolution agricole du XVIIIe siècle en offrant des primes pour la modernisation de l'outillage agricole, la production et l'utilisation des engrais, l'amélioration des méthodes culturales, l'introduction de nouvelles herbes et racines fourragères, l'élevage méthodique des bestiaux, l'analyse des sols, en somme, tout ce qui se rattache à la science agricole.

La question connexe du reboisement a aussi beaucoup retenu l'attention de la Société: à l'époque de sa fondation le manque de bois pour le chauffage et la construction navale avait pris les proportions d'une crise nationale. En offrant des médailles dont la valeur honorifique était très supérieure à la valeur intrinsèque, la Société amena les seigneurs terriens à faire du reboisement en grand. De 1758 à 1821, elle distribua 127 médailles d'or et 40 d'argent et on planta au cours de cette période au moins 50 millions d'arbres. C'est là l'origine de beaucoup des forêts qui existent actuellement en Grande-Bretagne.

Des chimistes distingués se trouvaient parmi les premiers membres de la Société dont l'une des Commissions les plus importantes était celle de la Chimie. L'industrie avait alors, tout comme aujourd'hui, un besoin constant d'acide sulfurique et d'alcalis. Ward et Roebuck avaient amélioré les méthodes de production d'acide, mais la demande pour les alcalis dépassait l'offre. La Société tenta d'y faire face en encourageant la production d'alcalis à partir de végétaux du pays ou en en faisant venir des colonies d'Amérique. Ses essais de raffinage d'huile de baleine et de fabrication de verdet connurent plus de succès.

D'autre part l'attribution, en 1808, d'une médaille d'argent à Samuel Clegg, l'inventeur du gazomètre et du compteur à gaz, pour un mémoire sur l'éclairage au gaz des usines et des bâtiments publics, indique à quel point la Société voyait loin. Vers la même époque un inventeur de Birmingham recevait une médaille d'argent pour un procédé de distillation du coaltar.

La prévoyance de la Société s'étend également à l'encouragement des beaux-arts. Dès la première réunion on exprime l'avis que l'art du dessin est indispensable au commerce et à l'industrie, et à la prochaine il est décidé que la première liste des primes d'encouragement comportera des prix de dessin à l'intention des enfants. Parmi les jeunes lauréats, âgés en moyenne de 13 ans, figurent Landseer, Millais, Lawrence et Eastlake. Les trois derniers sont de futurs présidents de la *Royal Academy*. Celle-ci d'ailleurs doit son existence en fin de compte à la *Royal Society of Arts*, laquelle organise en 1760 le premier Salon d'art contemporain britannique. Cette exposition fort réussie soulève un intérêt tel que seulement huit ans après la *Royal Academy* est fondée.

L'expérience faite en 1760 démontra l'utilité des expositions dont l'organisation devint désormais la principale activité de la Société. Dès l'année suivante eut lieu une exposition de l'outillage agricole qui fut la première exposition industrielle britannique. Mais c'est la grande exposition de 1851 qui eut le plus de retentissement: il est vraisemblable que le promoteur en fut le Prince Consort qui était alors président de la Société et avait opiné en faveur d'une exposition de caractère international plutôt que national. En définitive l'organisation de la Grande Exposition fut confiée à une Commission Royale, mais c'est certainement à la Société qu'en revient la majeure partie du mérite.

La Société ne tarda pas à s'intéresser aux territoires britanniques d'outre-mer où, au moyen de primes, elle subventionna l'acclimatation de cultures et d'industries nouvelles, ou l'exportation des produits coloniaux vers la métropole. C'est l'offre d'une récompense à celui qui réussirait à introduire l'arbre à pain aux Antilles qui suscita la célèbre expédition du *Bounty*. Son commandant, le Capitaine Bligh, échoua cette fois, mais à sa deuxième expédition sur le *Providence*, il réussit à transplanter aux Antilles non seulement l'arbre à pain mais aussi bon nombre d'autres végétaux utiles. La Société lui décerna sa médaille d'or. Quelque trente ans après, en 1820, la Société offrit deux autres médailles d'or, l'une pour la plus grande quantité de laine fine importée de la Nouvelle-Galles du Sud, et l'autre pour le plus bel échantillon de laine provenant de cette colonie: les deux médailles furent adjugées, en 1822, à John Macarthur, l'initiateur de ce commerce des laines australiennes qui tient une si grande place dans le commerce international. La Société favorisa la culture de la vigne en Australie et en Afrique du Sud et celle du thé dans l'Inde.

Des réalisations si nombreuses dans des domaines si divers suffiraient, semble-t-il, à contenter l'ambition, non seulement d'une, mais de plusieurs sociétés: la Société des Arts, néanmoins, ne cesse d'étendre ses activités. Quelle que soit la tâche, elle l'entreprend, pourvu que ce soit pour le bien des arts et des sciences, du commerce et de l'industrie, de l'enseignement ou de l'hygiène. C'est ainsi qu'elle a fait interdire en Grande-Bretagne l'emploi des petits ramoneurs et adopter le balai à rallonges. En 1851 elle fit ériger les premiers chalets de nécessité: croirait-on qu'il ait fallu «encourager» des installations si indispensables! C'est encore grâce à la Société qu'on put mettre sur le marché un microscope à une demi-guinée et une boîte de couleurs à un shilling: il fut vendu onze millions de celles-ci de 1851 à 1870.

En somme, presque tous les domaines culturels ou industriels ont bénéficié de la générosité de la Société ou de son influence bienfaisante; on lui doit la fondation du Collège Royal de Musique et de la Société Royale de Photographie, et parmi ses multiples autres préoccupations on relève: le sauvetage en mer, l'impression des billets de banque, la cartographie, la construction navale, les instruments scientifiques, l'outillage de l'industrie textile, la réforme postale, et l'approvisionnement de Londres en poisson frais. Elle constitue le jury d'examinateurs le plus important du monde en matières commerciales et en langues vivantes, avec une moyenne annuelle de près de 140 000 candidats. L'assistance est toujours nombreuse aux cours professés sous son patronage et par des spécialistes réputés, sur tous les aspects des arts, de l'industrie et du commerce. Le livre commémoratif de MM. Hudson et Lockhurst contient un attachant exposé de toutes ces activités, agrémenté de nombreuses illustrations.

L'esquisse que nous donnons ici de l'œuvre de cette éminente Société est forcément brève, mais les vœux que nous lui offrons sont sans réserve. Sous la présidence de Son Altesse Royale le Duc d'Edimbourg, elle entre actuellement dans son troisième siècle d'existence, ayant conservé intactes l'ardeur et la foi de ses débuts.

Viscosité des liquides

par E. N. DA C. ANDRADE

L'auteur rappelle que c'est Newton qui le premier a tenté une explication théorique du phénomène de la viscosité, tandis que les recherches expérimentales dérivent des études relatives à l'écoulement du sang dans les capillaires. Suit un aperçu des travaux accomplis jusqu'à ce jour et la critique détaillée des formules et lois proposées. Aucune de celles-ci ne s'étant révélée entièrement satisfaisante, la conclusion est qu'il faudra aborder le problème sous un angle nouveau.

INTRODUCTION

L'étude de l'état gazeux, et même de certains aspects de l'état solide, est moins difficile que celle de l'état liquide. Les propriétés mesurables des gaz, surtout loin de l'état critique, sont souvent simples et régulières, et la théorie cinétique en permet une interprétation satisfaisante. Les molécules se déplacent presque tout le temps avec une vitesse uniforme dans une région où les forces intermoléculaires sont négligeables. C'est une grande simplification. On peut se limiter aux collisions entre deux molécules seulement; leur orientation relative est quelconque, donc peu importe leur forme; dans l'étude des propriétés mécaniques, on peut en général négliger les vibrations et rotations des molécules; s'il s'agit de chaleurs spécifiques, seules celles-ci interviennent. Tous ces facteurs de simplifications disparaissent dans le cas des liquides.

Dans les solides, c'est-à-dire les solides cristallisés, les atomes et les molécules sont disposés suivant un ordre spatial d'une grande régularité. De petits défauts dans la structure cristalline n'ont pas d'effet sur la chaleur spécifique d'un solide. C'est tout le contraire pour les propriétés mécaniques. Elles font partie d'un groupe dit «sensible à la structure». Les irrégularités locales du réseau sont déterminantes et entraînent, entre autres complications, l'étroite dépendance entre les propriétés d'un échantillon et son histoire antérieure. C'est là que les liquides reprennent l'avantage. Dans le cas de liquides homogènes, les grandeurs en rapport avec l'écoulement dépendent uniquement de l'état de la substance (pression et température). Sauf dans les cas relativement faciles à étudier de la surfusion et de la surchauffe, on n'observe pas d'états thermodynamiquement instables. L'étude de la viscosité constitue apparemment une source possible de renseignements sur la nature de l'état liquide. On verra en effet qu'elle révèle certaines régularités, en opposition, par exemple, avec la chaleur spécifique.

HISTORIQUE

C'est avec Newton que la viscosité devient un domaine de la physique. Dans le Deuxième Livre des *Principia*, il traite des fluides maintenus en mouvement circulaire soit par un cylindre infiniment long, soit par une sphère, en rotation. Son but était d'examiner les propriétés du tourbillon solaire de fluide subtil qui, d'après Descartes, entraînait les planètes dans sa rotation. Il arriva avec une satisfaction manifeste à la conclusion «*Hinc liquet Planetas a Vorticibus corporeis non deferri*». (Donc, il est évident que les planètes ne sont pas entraînées par des tourbillons matériels) [1]. Ce qui nous intéresse ici, c'est que pour faire le calcul, il faut admettre l'existence d'une loi suivant laquelle le mouvement d'une couche liquide se transmet à la couche contiguë. Newton formule ici son hypothèse «*Resistentiam, quae oritur ex defectu lubricitatis partium Fluidi, caeteris paribus, proportionalem esse velocitati, qua partes Fluidi separantur ab invicem*». (La résistance due au manque de fluidité dans les diverses parties du fluide est, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle à la vitesse avec laquelle les diverses parties s'écartent l'une de l'autre) [2]. Newton divise son fluide en couches «innombrables», d'épaisseur égale, hypothèse qui s'exprime en langage moderne en disant que la résistance au mouvement latéral est proportionnelle au gradient de vitesse. Les liquides qui satisfont à cette condition sont donc appelés liquides newtoniens, ou à viscosité newtonienne. Tous les liquides homogènes ordinaires se trouvent dans cette catégorie, mais certaines suspensions, et tous les gels en sont exclus.

Newton n'a pas appliqué les conséquences de son hypothèse aux liquides réels. Pendant plus d'un siècle après la publication des *Principia*, ceux qui s'occupent du mouvement des liquides, d'hydrodynamique (le mot apparaît pour la première fois, en latin, en titre de l'ouvrage de Daniel Bernoulli, paru en 1738) se désintéressent des

frictions. Tout à fait à la fin du XVIIIe siècle, et au début du XIXe, des chercheurs français, en particulier Coulomb et Girard, ont effectué des expériences bien conçues sur la résistance opposée au mouvement par les liquides mais sans essayer d'analyser le phénomène. Cependant, Girard a remarqué que cette résistance diminue par élévation de température, mais de moins en moins par degré à mesure que la température s'élève. C'est là l'anticipation qualitative d'une loi très importante. Navier, créateur de la théorie mathématique moderne de l'élasticité, énonce à nouveau, en 1823, la loi de résistance fluide, en ignorant, semble-t-il, le travail de son prédécesseur, et définit, sans lui donner de nom, une constante ε, notre coefficient de viscosité. C'est Stokes [3], en particulier, qui a formulé en 1845 une théorie moderne du mouvement des liquides visqueux; par exemple, il a calculé pratiquement, en s'appuyant sur l'hypothèse de Newton, l'écoulement dans un tube cylindrique, une des applications les plus familières aux étudiants d'aujourd'hui, qui se servent de viscosimètres capillaires. C'est à peu près à cette époque que Poiseuille [4] a publié son travail classique sur l'écoulement des liquides dans les tubes. Ce médecin s'intéressait à l'écoulement du sang dans les capillaires. Pour se rapprocher des dimensions anatomiques, il a l'idée, riche en conséquences, d'utiliser des tubes bien plus fins que ses prédécesseurs: le diamètre variait de 0,14 à 0,03 mm. Avec de l'eau distillée, il découvre expérimentalement la loi bien connue, $V = Cpr^4/l$ qui relie le débit V à la différence de pression p aux deux extrémités du tube de rayon r et de longueur l; C est une constante. Il mesure également systématiquement les variations de V avec la température, de 0° à 45°. Ses mesures sont très précises. Les recherches de Poiseuille marquent une étape dans le développement de la question.

C'est dans Clerk Maxwell [5] que je trouve pour la première fois l'expression «coefficient de viscosité». Il le définit en 1866, à propos de recherches sur le comportement mécanique des gaz; en 1860, à propos du même sujet, il parle de «friction interne» et de «coefficient de friction». Dans ces brèves notes historiques, on a dû omettre bien des noms remarquables; parlons cependant de Thorpe et Rodger [6], qui se sont résolument attelés au problème des rapports entre viscosité et nature chimique d'un liquide, vers 1890. Ils ont ainsi rempli 350 pages des *Philosophical Transactions* de la Royal Society. Ils ont mesuré avec beaucoup de soin les viscosités, à diverses températures, de 88 liquides de composition chimique déterminée, la plupart organiques et leurs chiffres sont encore valables dans beaucoup de cas. Un point faible de leurs travaux, c'est qu'ils ne sont jamais descendus au-dessous de 0°, tout en étant limités supérieurement par le point d'ébullition de chaque liquide particulier. Pour les liquides très volatils — isoprène, pentane, acétaldéhyde — l'intervalle de température est donc très étroit. La plupart de leurs liquides ne se congèlent qu'à partir de — 50°C, certains seulement à partir de — 100°C. Il est donc rare qu'ils aient fait de bonnes mesures de la viscosité au voisinage du point de congélation, et on verra que c'est précisément le domaine intéressant.

Thorpe et Rodger, cherchant à relier viscosité et nature chimique, essayent de définir ce qu'ils appellent des températures correspondantes, pour faire les comparaisons de viscosité. Lesquelles choisir? Sans doute sous l'influence des mesures, ils prennent les points d'ébullition — choix malheureux entre tous: si la pression atmosphérique avait été le double ou le triple — ou la moitié ou le tiers — de sa valeur réelle, cela n'aurait pas introduit de modification de structure chimique, et on se serait trouvé en présence d'une série entièrement différente de températures, donc de viscosités relatives. Des résultats peu encourageants les incitent à se tourner vers d'autres procédés, tels que la comparaison des viscosités à la température $0{,}6\theta$, θ désignant la température critique du liquide, ou aux températures où la pente $d\eta/dt$ de la courbe viscosité/température est la même. Mais, d'une façon générale, on ne peut pas dire que cette exploration héroïque ait mis en évidence des régularités significatives.

Plus tard, Dunstan et Thole [7] choisissent 20° comme température standard pour tous les liquides, et trouvent certaines règles empiriques permettant de prédire la viscosité, à cette température, dans une série homologue. Ces résultats intéressants n'ont cependant pu être étendus au cas général des liquides visqueux.

VARIATION DE LA VISCOSITÉ AVEC LA TEMPÉRATURE

Sa diminution très nette par élévation de température est d'autant plus frappante que les gaz présentent le phénomène inverse. On peut dire en gros que, d'une façon générale, plus le liquide est compliqué, plus la température influe. Ainsi pour certains verres, dans le domaine où ils se comportent comme des liquides normaux, mais très visqueux, une élévation de 100° fait tomber

la viscosité au millième de sa valeur, ou même à bien moins; la viscosité d'une solution concentrée de saccharose tombe au soixante-dixième de sa valeur entre 0° et 100°; celle de l'un des alcools amyliques à 1/18; celle de l'octane à 1/3; celle du brome à 2/5; enfin, celle du mercure à 5/7. Tous ces chiffres se rapportent au même intervalle de température. On n'observe qu'une variation relativement faible dans le cas des métaux fondus et des liquides monomoléculaires. Une variation de plus de 1000° — de 80° à 1100° — ne réduit qu'au tiers la viscosité du gallium fondu; on a le même résultat avec l'eau entre 0° et 45°.

Cherchons-nous une expression précise de cette variation: un groupe de formules suppose que le changement de viscosité n'est dû qu'au changement de volume. Telle est celle de Batschinski [8]:

$$\eta = \frac{c}{v - w}$$

c et w étant des constantes; v est le volume spécifique, et w représente une limite pour laquelle η serait infinie. L'expression $v - w$ s'appelle volume libre; d'autres formules permettent de la calculer, mais les résultats des diverses méthodes ne concordent pas. Le reproche essentiel que l'on peut faire à ce type de formule, c'est que la viscosité n'est pas seulement fonction du volume, comme l'ont montré les travaux de Bridgman [9] sur la viscosité des liquides sous haute pression. C'est ainsi qu'on voit sur la figure 1 la viscosité de l'alcool isoamylique en fonction du volume à deux températures; on se rend compte que ce sont deux courbes bien distinctes. Néanmoins, les formules faisant intervenir le volume trouvent parfois encore des défenseurs [10].

Thorpe et Rodger ont utilisé la formule de Slotte [8] $\eta = C/(1 + bt)^n$, où t désigne la température en degrés centigrades, avec trois constantes, puis ont préféré la remplacer par une autre formule à trois constantes. Duff [11], en 1897, cite sept formules antérieures et en propose une huitième, avec quatre constantes. M. Brillouin, à sa suite, a élaboré une formule à cinq constantes.

Andrade [12] a proposé en 1930 une loi exponentielle simple:

$$\eta = Be^{b/T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

que, plus tard, [15] il a transformée en

$$\eta v^{\frac{1}{3}} = Ce^{\varepsilon/vT} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

tenant compte des variations de volume avec la température. On s'est ensuite rendu compte que de Guzman [13] avait déjà proposé la formule simple (1) en 1913: il part de la loi de Kirchhoff $\log p = A - B/T - C \log T$, qui donne la tension de vapeur saturante, supprime le dernier terme et remplace p par $1/\eta$. Cela ne semble pas très rationnel, et le travail de de Guzman est resté dans l'ombre [14].

Andrade [15] a examiné si la formule (2) rendait compte des résultats expérimentaux de Thorpe et Rodger et d'autres. Dans des intervalles où la viscosité varie du simple au double, il y a accord à moins de 0,3% près; si elle varie du simple au triple, l'erreur maxima est inférieure à 1%. Dans tous les cas, elle dépasse rarement 2%. La viscosité de l'alcool propylique entre − 60° et 96° varie de 0,319 à 0,0047 poise — elle est divisée par 67 — et l'erreur maxima est 2,2%. Rappelons que d'une manière générale, la viscosité n'a pas été mesurée avec une très haute précision. Pour tous ces liquides, on a utilisé un genre de viscosimètre capillaire, — et c'est la quatrième puissance du rayon qui intervient. De plus, il y a une correction finale plutôt incertaine, qui dépend du débit. Ces facteurs n'interviennent pas que dans les mesures absolues, car le rayon et la correction finale changent avec la température, surtout celle-ci.

On peut donc affirmer que la formule à deux constantes rend compte de façon satisfaisante des propriétés des liquides les plus variés: métaux fondus, dérivés organiques halogénés, saturés ou non, thioéthers, alcools primaires et secondaires, esters, carbures aromatiques, et acides gras.

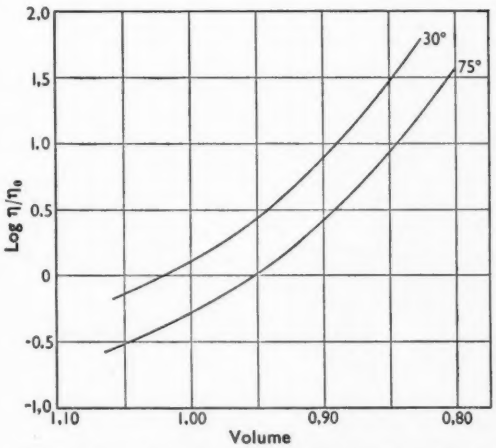


FIGURE 1 – *Variation de la viscosité de l'alcool isoamylique en fonction du volume à 30° et 75°, d'après les résultats sous haute pression de Bridgman.* η_0 *désigne la viscosité à 30°, sous pression atmosphérique* [9].

Parmi les exceptions se trouvent l'eau — naturellement — et les alcools tertiaires, anormaux à d'autres points de vue. Il semble que l'eau soit normale au-dessus de 70° [12], mais le domaine couvert par les mesures publiées à ce jour est trop restreint pour permettre une conclusion définitive.

On se sert beaucoup de la formule $\eta = Be^{b/T}$, simple à utiliser. La formule (2) s'accorde en général un peu mieux avec les résultats expérimentaux lorsque la viscosité varie beaucoup. Sa meilleure preuve de validité est donnée par l'étude de la viscosité des métaux alcalins fondus, dont on parlera ci-dessous.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES GÉNÉRALES

Ainsi la loi exponentielle est valable pour les liquides les plus divers, même si les molécules sont très complexes. Elle est donc apparemment indépendante de toute hypothèse précise sur le détail des forces intermoléculaires.

Les molécules vibreraient, dans leur ensemble, avec une fréquence fondamentale ν; autour d'une position d'équilibre qui ne change que lentement. Dans le cas d'un solide monomoléculaire comme le plomb, on peut évaluer ν de diverses manières, qui donnent un résultat concordant, voisin de $2{,}0 \cdot 10^{12}$ pour cet élément. Le changement de volume à la fusion est faible pour un métal. Les forces moléculaires ne doivent pas être très différentes au point de fusion, au moins pour les éléments de structure cubique, ou presque cubique. Les fréquences seront donc très voisines. A partir du coefficient de self-diffusion, mesuré au moyen d'isotopes radioactifs, on peut calculer le temps nécessaire à un atome de plomb fondu pour diffuser sur une distance σ, σ^3 étant le volume moyen de liquide par atome. Il correspond à peu près à 80 périodes de vibration. Ceci justifie l'hypothèse d'un centre de vibrations quasi-stationnaire. On a supposé, sans justification dynamique précise, qu'au point de fusion, la quantité de mouvement se communique d'une couche à l'autre du liquide soumis au cisaillement à chaque position extrême d'une oscillation. Cette hypothèse conduit immédiatement à l'expression $\eta_M = C\nu m/\sigma$, où m est la masse de la molécule, et C une constante voisine de 1. Même dans le cas des gaz, on ne peut calculer celle-ci avec précision, sauf pour les molécules les plus simples. Un raisonnement très approximatif a conduit à choisir pour C la valeur 4/3.

Il y a deux méthodes permettant de connaître ν dans le cas des liquides monomoléculaires et des gaz rares, et très pratiques pour la vérification numérique d'une théorie simple. On a $\nu = k\theta/h$, ou θ désigne la température caractéristique de Debye, ou, d'après une formule de Lindemann (Lord Cherwell), $\nu = K(T_M/AV^{\frac{2}{3}})^{\frac{1}{2}}$, T_M désignant la température absolue de fusion, A le poids atomique, et V le volume atomique; K vaut $3{,}1 \cdot 10^{12}$. On peut en déduire:

$$\eta_M = \frac{4}{3}\left(\frac{A^2\rho_M}{N^2}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{k\theta}{h} = 3{,}90 \cdot 10^{-6}\theta\rho_M^{\frac{1}{2}}A^{\frac{3}{2}} \quad (3)$$

ou

$$\eta_M = 5{,}7 \cdot 10^{-4}(AT_M)^{\frac{1}{2}}V^{-\frac{2}{3}} \quad (4)$$

Ces formules donnent une viscosité au point de fusion qui s'accorde bien avec la valeur mesurée. D'après (3), pour tous les métaux, la valeur de $\eta_M/\theta\rho_M^{\frac{1}{2}}A^{\frac{3}{2}}$ devait être $3{,}90 \cdot 10^{-6}$.

On connaît la valeur de θ pour sept métaux: Li, Na, K, Cu, Ag, Au, Pb et on trouve les valeurs 4,05; 4,35; 3,95; 4,05; 3,78; 3,68; $4{,}11 \cdot 10^{-6}$, alors que les viscosités varient du simple au décuple, et les densités dans le rapport 1 : 34. Pour l'hélium 1 liquide, forme «normale», dont la viscosité est environ le millième de celle de l'or fondu, on peut calculer, à partir d'une valeur donnée de θ, $\eta_M = 9{,}5 \cdot 10^{-5}$ poise. Tjerkstra [16] trouve expérimentalement $7{,}3 \cdot 10^{-5}$.

On a porté sur la figure 2 la viscosité au point de fusion de dix-sept métaux fondus en fonction de $(AT_M)^{\frac{1}{2}}V^{-\frac{2}{3}}$. Ces points sont bien alignés, sur une droite de pente, $5{,}7 \cdot 10^{-4}$, sauf pour trois métaux, Sb, Bi et Ga. Ces aberrations sont, en un sens, très satisfaisantes, car il s'agit de métaux de structure anormale, loin du système cubique, et généralement bizarres. Ainsi le rapport des conductivités électriques au point de fusion, entre leurs états solide et liquide, est voisin de 0,5. On trouve de 1,45 à 2,28 pour les métaux normaux, en accord avec les valeurs théoriques. Pour les trois autres, ces valeurs s'approchent de 5: elles sont 10 fois trop grandes [17]. On retrouve des anomalies prononcées avec le coefficient de dilatation.

L'accord entre les ordres de grandeur des résultats théoriques et expérimentaux conduit à rejeter toute théorie faisant appel à un échange de quantité de mouvement par passage effectif d'une molécule d'une couche à l'autre (comme dans le cas des gaz). Ce mécanisme conduirait à une viscosité du plomb liquide environ cent fois plus petite que la valeur observée.

Pour en déduire la variation avec la température, on est parti de l'idée générale que l'agitation thermique gêne l'échange de quantité de mouvement, et qu'il y a, en accord avec le

principe de Boltzmann, une certaine énergie d'orientation, ou d'activation, favorable à cet échange. Le rapport du nombre des molécules douées de cette énergie aux températures T et T_1 est alors: $e^{(E/kT)-(E/kT_1)}$

si bien que $\eta = \eta_{T_1} e^{-E/kT_1} e^{E/kT}$.

Prenons pour T_1 le point de fusion T_M

$$\eta = \eta_M e^{-E/kT_M} e^{E/kT}$$
$$= Be^{E/kT} = Be^{b/T}.$$

Tenons compte de la dilatation due au chauffage; 3 effets interviennent: il y a moins de molécules par unité de surface sur la tranche, une distance plus grande entre couches monomoléculaires, et une énergie potentielle mutuelle plus petite. L'équation de Van der Waals nous apprend que l'énergie potentielle varie en raison inverse de v, le volume spécifique. Supposons que notre énergie «d'activation» de viscosité varie de cette façon, la formule devient:

$$\eta v^{\frac{1}{3}} = Ce^{E/vkT} = Ce^{c/vT}.$$

Cette formule s'est trouvée généralement applicable.

Expérimentalement, c'est avec les métaux alcalins fondus qu'apparaît toute la supériorité de cette expression sur la simple loi exponentielle

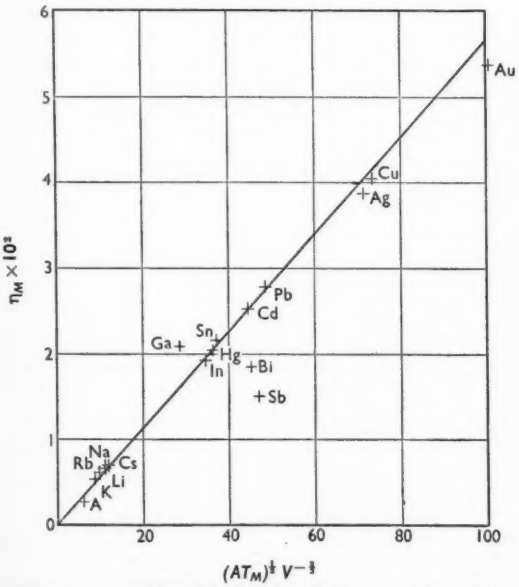


FIGURE 2 – *Viscosité des métaux fondus au point de fusion, en fonction de* $(AT_M)^{\frac{1}{2}} V^{-\frac{2}{3}}$. *On a aussi indiqué le point correspondant à l'argon liquide.*

(1) [18]. Les deux formules conduisent à une représentation satisfaisante de la variation de la viscosité avec la température pour un métal déterminé et permettent de calculer b et c. Cependant, alors que c décroît régulièrement quand le poids atomique augmente, b varie irrégulièrement (figure 3). Les valeurs obtenues pour B et C sont également en faveur de la formule (4).

Considérons des liquides monomoléculaires, et utilisons la formule (4). On trouve:

$$\eta = 1{,}33e^{-C/v_M T_M} \frac{\sigma_M}{\sigma} \frac{mv_M}{\sigma_M} e^{c/vT},$$

comparable à celle établie par Born et Green [19]:

$$\eta \sim \frac{\pi^2}{315} (42\pi)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\sigma_M}{\sigma}\right)^5 \frac{mv_M}{\sigma_M} e^{-\phi(v)/kT}.$$

THÉORIES CINÉTIQUES DE L'ÉTAT LIQUIDE

La théorie mathématique stricte de l'état liquide se propose de déduire les propriétés des liquides d'un mécanisme moléculaire, en particulier du potentiel $\varphi(r)$ d'interaction mutuelle entre molécules, et de leur répartition. Dans le cas des phénomènes dits de transport — viscosité et conductibilité thermique — il faut essentiellement considérer la distorsion de la répartition d'équilibre, due au gradient de vitesse dans le cas de la viscosité, et au gradient de température, dans le cas de la conductibilité thermique, où elle est moins sérieuse. Kirkwood, Eisenschitz, et Born et Green [20], entre autres, ont examiné ce problème. Kirkwood, à partir de considérations fondamentales, a simplifié le problème par une hypothèse utile et ingénieuse: les forces qui s'exercent sur une molécule à différents instants sont statistiquement indépendantes pourvu que ces instants ne soient pas trop rapprochés. Eisenschitz a modifié la théorie du mouvement brownien pour l'appliquer à une seule molécule. Il se heurte à une difficulté: la signification à donner à la constante de friction (ou plutôt aux deux constantes de friction, car, fait-il observer, il y en a deux). Kirkwood a aussi examiné ce point. Born et Green ont mis sur pied une théorie imposante, fondée sur les fonctions de répartition, qui n'est pas toujours facile à suivre, surtout dans les hypothèses concernant la viscosité.

Tous ces chercheurs arrivent à une formule exponentielle. Du travail d'Eisenschitz, on peut conclure qu'il n'y a pas de facteur exponentiel dans la conductibilité thermique, mais une fonction à variation relativement lente, ce que donne l'expérience. Aucun, cependant, n'a pu fournir,

à partir de ce type de considérations fondamentales, des résultats vérifiables quantitativement par l'expérience.

Eyring et ses collaborateurs adoptent un point de vue différent, pour élaborer une théorie plus particulière [21]. Pour eux, l'écoulement visqueux est un type de réaction chimique, analogue aux réactions des gaz ou solutions diluées, ce qui n'est pas évident, du moins à première vue. L'existence supposée de «trous» dans le liquide est essentielle à leur raisonnement. De même Fürth considère qu'un liquide contient des «trous», dont la durée de vie dépend d'un phénomène d'évaporation dans la cavité — hypothèse difficile à admettre, vu la dimension de ces trous.

On ne peut ici exposer convenablement ces théories, objets de tant d'ingéniosité et d'habileté mathématique. Reconnaissons franchement qu'il est difficile de fonder une théorie de la viscosité sur des bases physique et mathématique inattaquables. On peut cependant dire sans irrévérence, qu'aucune recherche raffinée n'a conduit à quelque relation simple entre la viscosité et d'autres constantes. La validité de la formule (2) — ou (1) — est très générale, et il paraît invraisemblable qu'elle dépende de l'existence d'un système de forces centrales, à symétrie sphérique, entre les molécules en équilibre. Il semble qu'intervient un principe très général, largement indépendant de l'espèce moléculaire.

VISCOSITÉ ET CONSTITUTION CHIMIQUE

La formule (2) avec ses deux constantes C et c, devrait permettre d'établir des relations entre viscosité et constitution chimique, plus facilement que les vieilles méthodes, où l'on avait choisi une température arbitraire; c représente une énergie, qui devrait varier de façon systématique dans une série organique homologue. On a déjà démontré, pour les liquides monomoléculaires, la formule valable au point de fusion:

$$\beta = \frac{\eta_M}{\alpha} = 5{,}7 \cdot 10^{-4} \text{ avec } \alpha = (AT_M)^{\frac{1}{2}} V^{-\frac{2}{3}}.$$

On ne doit pas s'attendre à pouvoir extrapoler aux liquides non-monomoléculaires, puisque ce résultat dépend d'hypothèses très simples sur une fréquence fondamentale. Cependant, il semble possible que β — déduit de la viscosité au point de fusion, du poids moléculaire A et du volume moléculaire V — soit une caractéristique importante de la molécule. S'il y a d'autres possibilités d'échange de quantité de mouvement, en plus des vibrations de la molécule dans son ensemble, cela

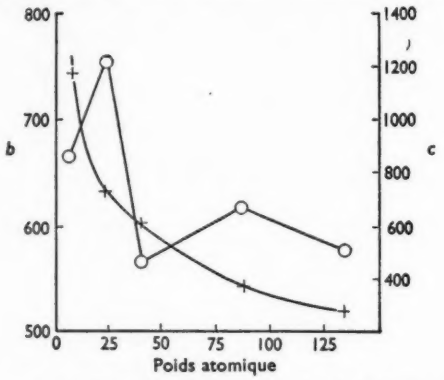


FIGURE 3 – *Constantes* b *et* c *en fonction du poids atomique pour les cinq métaux alcalins* [18].

ne peut qu'accroître la viscosité; β doit donc être minimum dans le cas de liquides monomoléculaires. C'est ce que l'on constate.

On a trouvé que pour certaines molécules de structure analogue, et de haute symétrie, β a à peu près la même valeur [22]. Ainsi pour CH_4, CCl_4 et $SiCl_4$, $\beta \cdot 10^{-4}$ est voisin de 20, et a presque la même valeur pour $CHCl_3$ et $CHBr_3$. Pour les halogènes liquides, c'est environ 10. Lorsque les molécules s'écartent beaucoup de la symétrie centrale, β augmente vite, et systématiquement avec l'asymétrie; ainsi, pour les halogénures de phényle, avec le poids atomique de l'halogène, et, dans le cas des paraffines, avec le nombre d'atomes de carbone. On a déjà signalé qu'en général, on n'a pas de mesures dignes de confiance de la viscosité au point de fusion. Il serait intéressant d'examiner systématiquement les valeurs de β. Signalons que pour les halogénures alcalins fondus, dont le comportement mécanique doit être très voisin de celui des liquides monomoléculaires, $\beta \cdot 10^4$ a la valeur 6, si on prend pour A la moyenne des poids atomiques des deux ions.

Les résultats publiés indiquent que, dans une série homologue, c varie systématiquement. Il est très souhaitable qu'on étende les mesures à d'autres substances organiques réellement pures. On donne des exemples de la valeur de c, obtenus en adaptant la formule (2) aux mesures de Thorpe et Rodger sur la figure 4. Il y a une nette régularité, qui peut suffire à indiquer les possibilités chimiques d'une étude systématique des viscosités liquides.

La quantité kc/v est une énergie, qui intervient dans le transfert de quantité de mouvement par viscosité, déduite en supposant que cette énergie est proportionnelle à $1/v$. Debye, admettant que

les forces de cohésion de Van der Waals sont dues à des effets de polarisation d'une molécule sur l'autre, a montré que l'énergie E_F par molécule, due au champ intermoléculaire, est égale à:

$$E_F = \frac{2}{NW}\frac{a}{v},$$

W étant le poids moléculaire.

Il semble probable que ces deux énergies soient reliées [15], ce qui veut dire que c doit être relié à $a_0 = 2a/NWk$. Sur la figure 5 on a porté c en fonction de a_0 pour toute une série des liquides organiques caractéristiques utilisés par Thorpe et Rodger; on remarquera que la relation est, en général, près de la linéarité, sauf pour les alcools, qui sont associés. Manifestement, l'effet de la température est de diminuer l'association dans ce cas, avec décroissance anormale de la viscosité: c devra donc être anormalement grand, ce que l'on observe.

Quelques années après, Roseveare, Powell et Eyring [21], ont montré que l'énergie $\Delta F^{\ddagger}$, — l'exposant dans leur formule viscosité/température étant, chez eux, $\Delta F^{\ddagger}/RT$ — est en relation à peu près linéaire avec l'énergie de vaporisation ΔE pour toute une série de liquides organiques (figure 6). L'énergie de vaporisation contient, il est vrai, un terme dû au travail extérieur. On a montré que le rapport de la chaleur latente interne au facteur de Van der Waals a/v est à peu près constant [15], de sorte que ceci confirme la relation étroite entre le terme d'énergie de viscosité et l'énergie potentielle de la molécule dues à des forces intermoléculaires au sein d'un liquide en équilibre.

EFFET DE LA PRESSION SUR LA VISCOSITÉ

Bridgman [9] a montré que la viscosité de tous les liquides croît avec la pression. Pour les liquides organiques, la viscosité sous 1000 atmosphères devient double ou triple. Aux pressions les plus élevées, l'accroissement est bien plus marqué. Par exemple, la viscosité de l'alcool isobutylique sous 12 000 atmosphères atteint 790 fois sa valeur normale. Sur le mercure, seul étudié parmi les liquides monoatomiques, l'effet est faible, η à 20° augmente presque linéairement de 0,0152 à 0,0201 entre 1 et 12 000 atmosphères. L'eau au-dessous de 30° est très anormale, mais à 75°, la viscosité augmente régulièrement avec la pression, jusqu'à 9000 atmosphères, où elle atteint 2,2 fois sa valeur normale. C'est, de même, un effet anormalement petit.

La théorie simple nous permet d'évaluer l'augmentation de viscosité avec la pression [15]. La fréquence de vibration à haute pression s'écrit:

$$\nu = GV^{\frac{1}{3}}\kappa^{-\frac{1}{2}},$$

où G est une constante, V le volume atomique, et κ la compressibilité adiabatique, d'où l'on déduit:

$$\frac{\eta_p}{\eta_1} = \left(\frac{V_1}{V_p}\right)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{\kappa_1}{\kappa_p}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{C}{T}\left(\frac{1}{V_p}-\frac{1}{V_1}\right)} \quad \ldots\ldots (5)$$

p représente la pression élevée, et 1, une atmosphère. On n'a pas de résultats sur les compressibilités adiabatiques mais, dans le cas des liquides, le rapport des compressibilités isothermes est très voisin du rapport adiabatique, et peut le remplacer.

Pour le mercure, le calcul par la formule (5) conduit à la valeur $\eta_p/\eta_1 = 1{,}32$, à 20°, pour $p = 12\,000$ atmosphères, exactement le résultat expérimental. La figure 7 indique des résultats caractéristiques sur des liquides organiques courants. On a porté η_p/η_1 en fonction de la pression pour quatre liquides. Devant ces résultats, on ne doit pas oublier qu'il n'y a pas dans (5) de constante arbitraire qui permette l'ajustement, si bien que l'accord jusque vers 2000 atmosphères n'est pas mauvais. Au-dessus de 2000 atmosphères, la viscosité expérimentale augmente rapidement, particulièrement dans le cas de l'éther. Bridgman a montré que $(d^2v/dT^2)_p$ change de signe à une certaine pression, en général voisine de 3000 atmosphères. Il attribue ceci à l'annihilation de l'espace intermoléculaire. De plus hautes pressions déforment beaucoup la molécule. Donc la formule ne se vérifie plus juste au moment où les conditions postulées ne sont plus du tout remplies, et les écarts se produisent dans le sens prévisible.

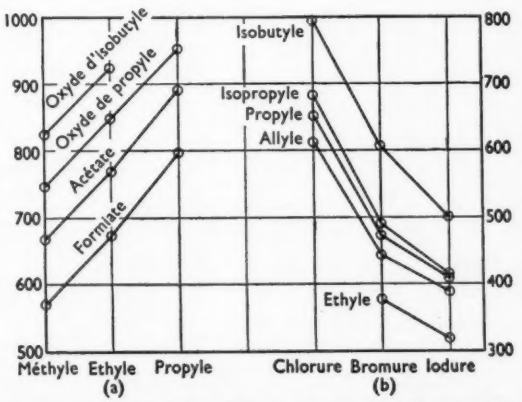


FIGURE 4 – *Variation de la constante* c *avec la composition chimique* (a) *pour certains esters et éthers* (b) *pour certains dérivés halogènes.*

EFFETS NOUVEAUX AVEC LES LIQUIDES POLAIRES

On a longtemps cru à un effet du champ électrique sur la viscosité d'un liquide, et déjà en 1885, König avait cherché sans succès, avec un appareillage sommaire, à déceler une variation dans le cas du sulfure de carbone. Un certain nombre de chercheurs ont examiné la question au cours des cinquante années suivantes, et d'un commun accord, n'ont trouvé aucune influence sur les liquides non-polaires, tels que le benzène et le tétrachlorure de carbone, mais enregistrent des effets positifs, d'ordre variable, avec les liquides polaires. Mais pour un liquide déterminé, différents chercheurs trouvent des résultats divergents. On a parfois rapporté des augmentations de viscosité de 100%, et même bien plus fortes.

Andrade et Dodd [23] se sont également attaqués au problème et ont trouvé que la viscosité restait invariable, à un cent-millième près, dans le cas des liquides non-polaires, même soumis à des champs de 42 kV/cm, et que toutes les variations importantes rapportées auparavant étaient fausses. Tous les liquides polaires sont quelque peu conducteurs, et les ions s'accumulent au voisinage des électrodes entre lesquelles coule le liquide. Ces ions jouent le rôle de centres d'accumulation de molécules polaires, ce qui amène une augmentation de viscosité capricieuse, car elle dépend de la distance entre électrodes et d'autres facteurs quelconques. Si on utilise un champ alternatif au lieu de continu, l'effet diminue quand la fréquence augmente, et finit par devenir si faible qu'il faut des précautions particulières pour le déceler.

En mesurant les temps de façon très précise, et en maintenant la température rigoureusement constante, on décèle une augmentation authentique, mesurable avec des champs alternatifs de fréquence voisine de 10 kc/s. On a établi la formule:

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} = fF^2,$$

où $\Delta\eta$ désigne l'accroissement de viscosité et f la constante «visco-électrique». En U.E.S. elle est voisine de $2 \cdot 10^{-7}$. On appréciera la petitesse de l'effet, quand on saura qu'avec le champ le plus élevé possible, $\Delta\eta/\eta$ a une valeur maxima de 0,0012.

On peut tenter une explication générale: tout effet directionnel, comme celui du champ, va tendre à s'opposer à la rotation ordonnée des molécules qui résulte de l'écoulement laminaire. L'état actuel de la théorie de la viscosité des liquides ne permet pas un calcul précis.

Dodd et Hu Pak Mi [24] ont découvert un autre effet nouveau: il s'agit de la viscosité des liquides surfondus. Seuls les liquides polaires le présentent; on ne l'observe pas avec le gallium surfondu au-dessous de 30°, liquide non-polaire facile à obtenir. On comprend nettement cet effet

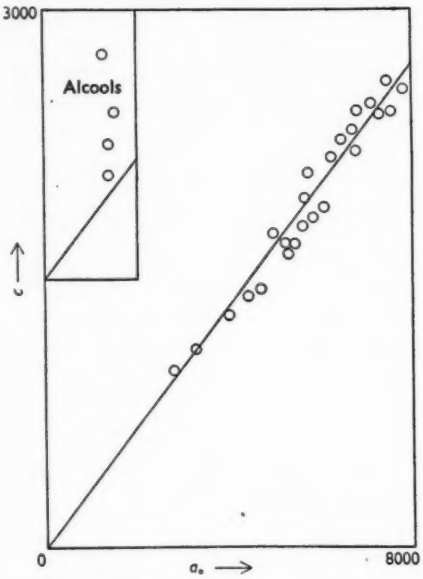


FIGURE 5 – *Constante de l'énergie de viscosité* c *en fonction de l'énergie intermoléculaire due aux forces de Van der Waals* [15].

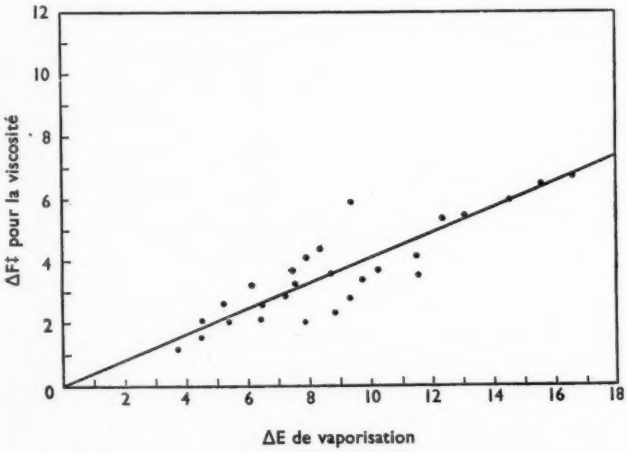


FIGURE 6 – *Le* $\Delta F^{\ddagger}$ *de Eyring,* $\Delta F^{\ddagger}/RT$ *étant l'exposant dans la formule de la viscosité, en fonction de l'énergie de vaporisation* ΔE [21].

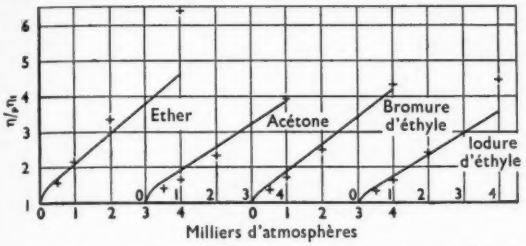


FIGURE 7 – *Viscosité relative η_p/η_1 en fonction de la pression. Ces courbes ont été calculées avec la formule* (5). *Les croix correspondent aux résultats de Bridgman.*

avec la courbe de la figure 8, qui donne $\log \eta$ en fonction de $1/T$ dans le cas de l'oxyde de phényle, dont le point de fusion est 26,85° ($1/T_M = 0{,}003335$). On a deux droites qui se coupent au point de fusion. Le petit graphique additionnel prouve ceci indiscutablement: on fait passer une droite par les points au-dessus de T_M, et on porte sur le graphique les distances à cette droite des points expérimentaux. L'intersection donne comme point de fusion 26,95°. On a prouvé l'existence de ce phénomène sur d'autres liquides polaires — salol et menthol — et depuis, sur certains dérivés du trifluorure de bore [25].

La densité n'offre pas de discontinuité mesurable au point de fusion, mais Dodd et Roberts [26] ont trouvé une discontinuité dans la variation de la constante diélectrique avec la température de certains composés polaires, analogue à celle de la viscosité. On n'a pas établi la cause de l'accroissement de viscosité, mais on pourrait l'attribuer à la formation fluctuante de petits noyaux cristallins instables, au-dessous du point de fusion. Une étude soigneuse du phénomène aidera peut-être à comprendre le mécanisme de la fusion.

L'effet visco-électrique, comme l'effet de surfusion montre pour la première fois une différence entre liquides polaires et non-polaires, sensible dans les mesures de viscosité.

LIQUIDES HÉTÉROGÈNES

Dans les suspensions dites lyophobes, les particules dispersées sont si petites que le mouvement brownien empêche leur sédimentation. Les sols d'or roses en sont un exemple classique, et, propriété caractéristique, l'addition de traces d'électrolyte entraîne une coagulation irréversible. Einstein a étudié d'un point de vue purement hydrodynamique la viscosité d'une suspension de sphères. Il trouve

$$\eta = \eta_0 (1 + 2{,}5\varphi),$$

η_0 représente la viscosité du liquide pur, et φ le volume total des sphères par unité de volume du solvant. Chose étonnante, c'est le seul facteur qui intervienne dans ces suspensions diluées. On a étendu la formule aux cas de suspensions plus concentrées en y ajoutant un terme en φ^2. Donc les propriétés de ces suspensions s'expliquent par l'hydrodynamique classique, et leur étude n'aide en rien à comprendre la nature de la viscosité des liquides.

La viscosité des suspensions de particules en forme de bâtonnet a attiré l'attention depuis que Staudinger l'a utilisée pour calculer le poids moléculaire des hauts polymères. Le traitement mathématique est dû à G. B. Jeffery. Il remplace les sphères d'Einstein par des ellipsoïdes, et obtient une formule, où la constante 2,5 est remplacée par une fonction du rapport $f = a/b$, du grand axe au petit axe de l'ellipsoïde de révolution. Comme Einstein, il néglige le mouvement brownien. Eisenschitz [27] a montré qu'on tombait sur des fonctions de f différentes, suivant qu'il y a, ou non, mouvement brownien, mais que dans tous les cas, la viscosité est proportionnelle à la concentration. Ceci n'est vrai expérimentalement que pour les faibles concentrations. Plus les particules sont longues, plus la concentration limite de validité est basse, ce à quoi on pouvait s'attendre. Aux concentrations élevées, la viscosité croît bien plus vite que la concentration, surtout avec les particules très longues. Staudinger a admis que la viscosité était proportionnelle au poids moléculaire, pour ses solutions diluées de polymères, selon la formule

$$\eta_s = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = KMc,$$

M étant le poids moléculaire, c la concentration, et K une constante caractéristique du polymère. J. M. Burgers et d'autres [28], ont critiqué cette hypothèse: il semble qu'il y ait une proportionnalité approchée au poids moléculaire seulement dans un domaine étroit, et en tout cas, les particules en question n'ont pas la forme de baguettes. Ces longues molécules sont plissées ou enroulées. Voilà manifestement une question compliquée, que les recherches de Staudinger ont mis en vedette.

L'autre groupe, celui des suspensions lyophiles ou gels, pose des problèmes encore plus difficiles. Comme représentants caractéristiques de ce groupe, il y a les solutions diluées de gélatine ou d'agar. La viscosité des solutions lyophobes est newtonienne, mais pas celle des solutions lyophiles; l'effort tranchant augmente plus vite que la tension correspondante. Certains colloïdes comme

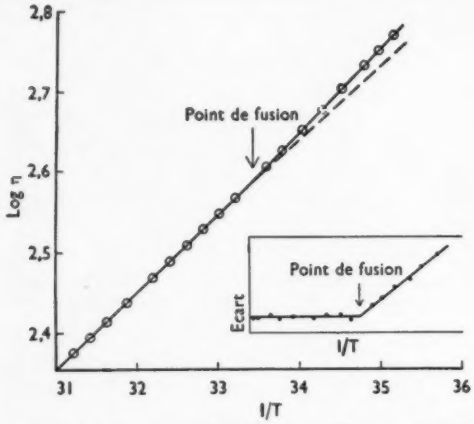


FIGURE 8 – log η *en fonction de* 1/T *pour l'oxyde de phényle normal et surfondu, avec la discontinuité au point de fusion* [24].

les peintures présentent des complications supplémentaires. La viscosité n'est pas seulement fonction de la tension, mais aussi de l'histoire antérieure du composé. Une peinture — par exemple une suspension à 30% de lithopone dans un milieu liquide — coule aisément, si on l'a agitée récemment, mais devient progressivement immobile, bien qu'on puisse rétablir facilement l'état presque liquide par agitation. C'est le phénomène familier que Freundlich a appelé thixotropie. Ces substances nous donnent une idée des difficultés que présente l'étude de l'écoulement des solides.

CONCLUSION

Les recherches actuelles sur la viscosité des liquides vont des liquides monomoléculaires les plus simples, tels que le sodium fondu et l'argon liquide, pour lesquels l'hypothèse de molécules parfaitement sphériques est justifiée, jusqu'à une collection étendue de liquides de complexité moléculaire variable, en passant par des liquides monomoléculaires plus compliqués comme le gallium liquide, où les molécules ne sont certainement pas sphériques. Tous présentent la viscosité newtonienne, avec une variation simple en fonction de la température. Parmi les liquides aux molécules relativement simples, certains sont anormaux, comme l'eau, où le degré variable d'association complique tout. Les suspensions nous font passer dans le domaine non-newtonien. Pour les plus compliquées, les propriétés d'écoulement, comme pour les solides, ne dépendent plus seulement de la température et de la pression, mais de l'histoire antérieure. Dans certains domaines, tel que celui des solutions de type divers, rien n'a été dit. Du point de vue théorique, on a fait peu d'efforts, sauf pour les liquides les plus simples, pour interpréter quantitativement les propriétés de viscosité, ou pour les relier à d'autres caractéristiques de l'état liquide.

BIBLIOGRAPHIE

[1] NEWTON, I. «Philosophiae Naturalis Principia Mathematica». Livre II. Scholium à Prop. LIII. Theorem XLI.
[2] *Idem. Ibid.* Livre II. Sect. IX. Hypothesis.
[3] STOKES, G. G. «Mathematical and Physical Papers». Vol. I, p. 75. Cambridge University Press. 1880.
[4] POISEUILLE, J. L. M. *Mém. prés. Acad. Sci., Paris*, **9**, 433, 1846.
[5] CLERK MAXWELL, J. «Scientific Papers» II, 1; I, 377.
[6] THORPE, T. E. et RODGER, J. W. *Phil. Trans.* A., **185**, 397, 1895; **189**, 71, 1897.
[7] DUNSTAN, A. E. et THOLE, F. B. «The Viscosity of Liquids». Longmans, Londres. 1914.
[8] HATSCHEK, E. «The Viscosity of Liquids». G. Bell, Londres. 1928 (où on trouvera des références aux ouvrages antérieurs).
[9] BRIDGMAN, P. W. «The Physics of High Pressure». G. Bell, Londres. 1949.
[10] JOBLING, A. *Nature, Lond.*, **162**, 620, 1948; ANDRADE, E. N. DA C. et DODD, C. *Ibid.*, **163**, 101, 1949.
[11] DUFF, A. W. *Phys. Rev.*, **4**, 404, 1897.
[12] ANDRADE, E. N. DA C. *Nature, Lond.*, **125**, 309 et 582, 1930.

[13] DE GUZMAN, J. *An. Soc. esp. Fís. Quím.*, **11**, 353, 1913.
[14] Auteurs divers. *Nature, Lond.*, **125**, 580, 1930.
[15] ANDRADE, E. N. DA C. *Phil. Mag.*, **17**, 497 et 698, 1934.
[16] TJERKSTRA, H. H. *Proc. Int. Conf. low Temp. Phys., Oxford*, p. 87, 1951.
[17] WILSON, A. H. «The Theory of Metals», p. 232. Cambridge University Press. 1936.
[18] ANDRADE, E. N. DA C. et DOBBS, E. R. *Proc. roy. Soc.* A, **211**, 12, 1952.
ANDRADE, E. N. DA C. *Ibid.*, **215**, 36, 1952.
[19] BORN, M. et GREEN, H. S. «A General Kinetic Theory of Liquids». Cambridge University Press. 1949.
[20] EISENSCHITZ, R. *Nature, Lond.*, **167**, 216, 1951. (Cite les références aux autres auteurs en question.)
[21] EYRING, H. *J. chem. Phys.*, **4**, 283, 1936.
EWELL, R. H. et EYRING, H. *Ibid.*, **5**, 726, 1937.
ROSEVEARE, W. E., POWELL, R. E., et EYRING, H. *J. appl. Phys.*, **12**, 669, 1941.
[22] ANDRADE, E. N. DA C. *Proc. phys. Soc. Lond.*, **52**, 748, 1940.
[23] ANDRADE, E. N. DA C. et DODD, C. *Proc. roy. Soc.* A, **187**, 296, 1946; **204**, 449, 1951.
[24] DODD, C. et HU PAK MI. *Proc. phys. Soc. Lond.* B, **62**, 454, 1949.
HU PAK MI. Thèse de Doctorat, Université de Londres, 1950.
[25] GREENWOOD, N. N. et MARTIN, R. L. *Proc. roy. Soc.* A, **215**, 46, 1952.
[26] DODD, C. et ROBERTS, G. N. *Proc. phys. Soc. Lond.*, B, **63**, 814, 1950.
[27] EISENSCHITZ, R. *Z. phys. Chem.* A, **158**, 78, 1931; **163**, 133, 1933.
Idem. Phys. Z., **34**, 411, 1933.
[28] BURGERS, J. M. «Second Report on Viscosity and Plasticity» Chapitre III. Académie des Sciences, Amsterdam, 1938.

Le Musée médico-pharmaceutique d'Amsterdam

par D. A. WITTOP KONING

L'auteur, après avoir rappelé l'importante contribution des apothicaires aux progrès de la Chimie, donne ici un bref aperçu, agrémenté d'illustrations, de quelques pièces de ce Musée qui intéressent les historiens de la pharmacie. Ce sont notamment le matériel de laboratoire d'un apothicaire-chimiste de la fin du XVIIIe siècle et une reconstitution fidèle du laboratoire en question ainsi que de l'intérieur d'une pharmacie de la même époque, comprenant une remarquable collection de bocaux.

Ce sont les apothicaires, parmi lesquels on comptait beaucoup de médecins, qui aux XVIIe et XVIIIe siècles continuèrent l'œuvre expérimentale des alchimistes alors en voie de disparition. En Angleterre, ils ne sont guère nombreux les pharmaciens-chimistes de cette époque qui se sont distingués, à part George Starkey, George Wilson, John Quincy, William Lewis et quelques autres, bien connus des historiens de la Chimie. Celle-ci dut ses progrès surtout à des amateurs de génie, comme les gentilhommes Robert Boyle et Henry Cavendish; Joseph Priestley, théologien et pamphlétaire; le seul professionnel de leur taille était Joseph Black. Sur le Continent, par contre, le rôle des apothicaires dans le développement de la Chimie fut considérable: rappelons seulement les noms de Glauber, Lémery, Scheele, Sertürner, Pelletier et Caventou.

Glauber (1604–70) a le premier indiqué comment on préparait l'esprit de sel avec du sel et du vitriol. Le sulfate de soude produit au cours de l'opération s'appelle encore communément sel de Glauber. Il a aussi entrevu la relation entre acides, bases et sels, et pressenti les théories de l'affinité et de la liaison chimique. Lémery (1645–1715), apothicaire attitré de Louis XIV, est l'auteur d'un célèbre «Cours de Chimie», manuel de Chimie expérimentale dont la première édition, parue en 1675, fut suivie de nombreuses autres en français et en langues étrangères. Scheele (1742–86), apothicaire suédois, découvre l'oxygène, le chlore, le fluorure d'hydrogène, la glycérine et nombre d'acides organiques. Sertürner (1783–1841) isole la morphine à partir de l'opium, et enfin Pelletier (1788–1842) et Caventou (1785–1878) découvrent la quinine, la strychnine, la brucine et la cinchonine, et en 1819 inventent le mot chlorophylle.

Les apothicaires-chimistes précités sont loin d'être les seuls, mais ils suffisent pour indiquer à quel point le laboratoire pharmaceutique a contribué au progrès de la Chimie à l'époque qui a précédé immédiatement l'essor de la science moderne. Il est donc du plus haut intérêt qu'on ait pu conserver presque intact le contenu du laboratoire d'un apothicaire hollandais du début du XIXe siècle. Ces objets ont été disposés dans une reconstitution du laboratoire lui-même, le tout constituant une pièce du Musée médico-pharmaceutique d'Amsterdam. Celui-ci est logé dans l'Hôtel des Marchands de Vin, seul survivant des anciens hôtels des corporations de la ville.

L'apothicaire en cause était Antoine d'Ailly (1766–1825), successeur de T. P. Schonk à la direction d'un laboratoire fondé en 1776. Il commença bientôt à préparer des drogues en quantités industrielles et le modeste laboratoire étant devenu une florissante fabrique de produits chimiques et pharmaceutiques, qui existe encore, mérita ainsi d'être conservé. En fait, le petit-fils d'Antoine d'Ailly a aidé C. E. Daniëls, le fondateur du Musée, à mettre au point la section pharmaceutique. Ceux qui ont reconstruit le laboratoire, en 1902, se sont inspirés étroitement des aquarelles (figure 2) qui le représentent, exécutées par J. Jelgerhuis en 1818. Le beau plafond à caissons et le fourneau en maçonnerie sont à remarquer; ils créent bien l'atmosphère de la période. Il faut ajouter que le laboratoire a été si soigneusement reconstitué qu'il est quelque chose de plus qu'une pièce de musée: on pourrait au besoin y travailler à n'importe quel moment et sans autre aménagement.

La manche vide d'Antoine d'Ailly (figure 1) indique sa qualité d'expérimentateur: une explosion de fulminate d'argent le priva de son bras droit le 17 janvier 1809. Cependant il se révéla très tôt homme d'affaires avisé: un grand livre se rapportant aux années 1819 et 1820 contient, outre des renseignements sur sa production considérable et

FIGURE 1 – *Antoine d'Ailly.*

FIGURE 2 – *Aquarelle de J. Jelgerhuis représentant le laboratoire d'Antoine d'Ailly.*

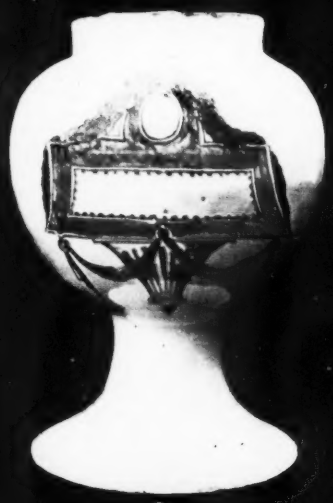
3

4

5

6

7



8

9

FIGURE 10 – *Mortier coulé par Conradus Splinter en* 1645.

ses nombreux clients, un prix-courant de ses produits et ses chiffres de vente pour les années en question. Ces détails aident à l'étude des cours des drogues, aspect intéressant de l'histoire de la pharmacie, auquel on accorde beaucoup d'importance en Allemagne.

Après la mort d'Antoine d'Ailly ses deux fils lui succédèrent. L'un d'eux, A. J. d'Ailly (1793–1851), se distingua par ses travaux scientifiques; il fut notamment le premier apothicaire à siéger à la commission de la pharmacopée hollandaise, et participa à la rédaction de l'édition de 1851. Tous les autres membres étaient des médecins. Le gendre d'Antoine, associé également dans l'entreprise familiale, fut le premier à isoler la quinine à partir de quinquina javanais, et assura ainsi à Amsterdam le monopole de l'importation de l'écorce de Java.

Parmi les objets que contient le laboratoire, le plus frappant est sans doute un grand plat évaporatoire en porcelaine de Chine utilisé pour la préparation des extraits. Cela peut sembler étrange, mais la porcelaine est soumise au cours de sa fabrication à des températures beaucoup plus élevées que les poteries ordinaires de sorte qu'elle est plus à même de résister aux températures requises pour l'épaississement des liquides. Les balances du laboratoire sont également à remarquer; l'une d'elles porte plusieurs sceaux qui ont permis de reconstituer la série des sceaux annuels des vérificateurs hollandais des poids et mesures [1].

Le Musée possède en outre une pharmacie (figure 3) ornée de lambris Louis XVI provenant d'une autre pharmacie actuellement démolie. Les panneaux font ressortir admirablement la riche collection de bocaux bleu faïence, qui est la plus belle au monde et remarquable surtout pour la variété des modèles et des marques de fabrique. Les faïences dites de Delft sont recouvertes extérieurement et intérieurement d'une glaçure stannifère, à la différence des maïoliques plus anciennes enduites d'un vernis de plomb transparent. On en fabrique également ailleurs qu'à Delft, notamment à Lambeth (Londres), en France et en Belgique.

Il y a aussi des bocaux polychromes, pièces intéressantes pour leur rareté (figures 4 à 9): un bocal cylindrique (figure 4) étiqueté E HYDRAGOGUM. S. orné d'une variante du fameux motif «des paons» où ceux-ci sont remplacés par des cerfs, pas de marque de fabrique; un autre bocal cylindrique (figure 5) faisant partie d'un jeu de trois, portant l'étiquette E LENITIV: L:, orné d'un cerf couché entre deux aloès, pas de marque; un cruchon à sirop (figure 6) étiqueté S CERAS: NIGR, orné d'un motif floral surmonté d'un végétal,

FIGURE 11 – *«Bayeur» servant d'enseigne à un apothicaire.*

portant la marque «Les Trois Cloches»; un autre cruchon à sirop (figure 7) étiqueté S RUBI JDEI, sans marque, orné de deux nus et de banderoles; par le milieu un motif floral; un troisième cruchon à sirop (figure 8) faisant partie d'un jeu de quatre, orné d'un motif en console, pas d'étiquette, marqué lpk, c.-à-d. De Lampetkan; un bocal cylindrique (figure 9) étiqueté AXUNG. OXÏGENAT, orné d'un cerf bondissant et portant la marque «Les Trois Cloches».

Un des nombreux mortiers de pharmacie que possède le Musée [2], coulé par Segewyn Hatiseren, porte le millésime 1531; un autre, au millésime 1540 et mieux conservé, se trouve à Londres au Musée Victoria et Albert. Il y a un deuxième mortier, coulé par Conradus Splinter en 1645 (figure 10), dont le Musée Victoria et Albert possède également le seul autre exemplaire connu du même fabricant. Les mortiers coulés en Hollande et en Belgique sont réputés, surtout ceux de Deventer et de Malines. Ils servaient aux usages domestiques autant que pharmaceutiques et figuraient souvent parmi les cadeaux de noces: de là les légendes telles que *Amor vincit omnia* ou son équivalent en langue néerlandaise *Liefde verwint al dinc*. Les mortiers n'étaient pas toujours métalliques; le marbre, la serpentine, le bois et le verre servaient aussi à en fabriquer. Toutes ces variétés sont représentées au Musée. Il y a même un exemplaire en ivoire.

N'oublions pas de signaler le «bayeur» qui servait d'enseigne aux pharmaciens hollandais. Le Musée en possède plusieurs. La figure 11 montre l'un d'eux portant un singe sur son épaule.

A l'étage du Musée sont disposés des instruments médicaux, des livres et des objets pharmaceutiques qui n'appartiennent pas en propre au laboratoire. Il y a aussi des portraits de médecins et d'apothicaires célèbres tels que Boerhaave et Vesalius, Seba et Abraham Francen. Seba doit sa renommée à son cabinet d'histoire naturelle, vendu au tsar de Russie. Amsterdam était à cette époque le centre commercial le plus important du Continent et l'on pouvait facilement s'y procurer des curiosités exotiques rapportées par les marins des quatre coins du globe. Les apothicaires d'autre part étaient toujours prêts à étudier toute plante ou drogue nouvelles, et ils avaient d'ailleurs une autre raison de s'intéresser au commerce, car ce sont eux qui étaient chargés de fournir des médicaments aux vaisseaux de la marine marchande et aux colonies. Certains des coffres construits et aménagés à cet effet nous sont parvenus. Le Musée en possède trois.

Avant l'annexion des Pays-Bas à l'empire napoléonien, on n'enseignait aux apothicaires rien d'autre que la pharmacie pratique; les examens étaient organisés par les confréries d'apothicaires ou le *Collegia Medica* et seuls y étaient admis les candidats munis d'un certificat d'apprentissage. Le Musée conserve quelques-uns de ces certificats, ainsi que des diplômes décernés à des candidats reçus. Au cours de leur formation les étudiants disposaient d'un coffre de drogues simples, contenant des échantillons de toutes celles qu'ils devaient pouvoir identifier à vue. Un très beau coffre de ce genre se trouve au Musée: il contient quelques centaines de drogues simples dont beaucoup sont actuellement désuètes.

Ceux qui désiraient étudier les plantes médicinales vivantes avaient recours à l'*Hortus Medicus* qui délivrait des jetons d'admission gratuits aux médecins, apothicaires, chirurgiens et étudiants. On peut voir au Musée plusieurs de ces jetons, et aussi des exemplaires de la médaille distinctive de membre de la Corporation des Apothicaires.

Rappelons enfin que c'est à Amsterdam que Fahrenheit passa la majeure partie de sa carrière. Il ne fabriquait pas seulement des thermomètres mais aussi des aréomètres. Il était difficile alors d'établir une échelle fixe pour ces derniers: on conseillait donc aux apothicaires d'acheter leurs aréomètres chez un seul fabricant, qui signait chacun de ses instruments. Une des pièces les plus précieuses du Musée est un aréomètre signé de Fahrenheit.

BIBLIOGRAPHIE

[1] ZEVENBOOM, K. M. C. et WITTOP KONING, D. A. «Nederlandse Gewichten», Leyde. 1953.

[2] WITTOP KONING, D. A. «Nederlandse Vijzels», Deventer. 1953.

Science et chronométrie

par ADRIEN JAQUEROD

L'auteur, qui est une autorité reconnue en cette matière, résume ici les progrès accomplis vers l'élimination des causes d'irrégularité dans la marche des horloges et des montres: perfectionnements apportés au pendule et au système balancier-spiral, et mise en usage d'horloges à diapason et à quartz. L'horloge dite «atomique», encore au stade expérimental, est appelée à atteindre la précision absolue que même la Terre, l'horloge fondamentale, ne possède pas.

Pour mesurer le temps, il faut le découper en morceaux égaux de grandeur convenable; il faut donc trouver un phénomène périodique dont la période soit constante, indépendante de facteurs externes ou internes, ce dont on ne peut s'assurer que par comparaison avec d'autres phénomènes périodiques indépendants.

Des essais qui ont duré des siècles ont été faits avec des appareils bien connus: gnomons, clepsydres, sabliers, etc. A partir du XVIIe siècle on a eu recours, et de plus en plus, au pendule pesant, proposé par Galilée et réalisé par Huygens pour les horloges, et pour les montres au balancier circulaire couplé à un ressort en forme de spirale — le spiral — imaginé par ce même Huygens. Hooke [1] a joué un rôle important dans cette phase de la chronométrie, en découvrant la loi qui porte son nom et qu'il énonçait: *Ut tensio, sic vis.* Si en effet cette loi était rigoureusement exacte, ce que l'on a cru longtemps, les oscillations libres d'un système élastique seraient isochrones.

L'utilisation du pendule et du spiral fut un progrès immense. Jusque-là les horloges et les montres étaient réglées — plutôt mal que bien — par un «foliot», sorte de balancier animé d'un mouvement de va-et-vient par l'action d'une force motrice (poids, ressort) agissant par l'intermédiaire d'un échappement. La période variait énormément avec cette force motrice, avec la détente du ressort notamment, et une montre qui ne variait pas de plus d'un quart d'heure par jour était une merveille. Ces écarts provenaient essentiellement du fait que le foliot n'a pas de période propre, par suite de l'absence d'un couple le ramenant à une position d'équilibre stable.

Galilée, chose curieuse, croyait à l'isochronisme chez le pendule. Huygens s'aperçut vite qu'il n'en est rien: la période d'oscillation augmente avec l'amplitude. Il chercha à éliminer ce grave défaut avec son pendule cycloïdal. La théorie mathématique lui avait montré en effet que les oscillations doivent alors être isochrones. Il n'eut que des déboires, et abandonna cette voie [1].

On s'aperçut assez vite aussi que les oscillations du système balancier-spiral ne sont pas non plus isochrones lorsqu'elles sont entretenues par un échappement. La précision des mesures augmentait en même temps que les progrès techniques; déjà du temps de Huygens, on remarqua l'influence de la température sur le spiral: les montres et les horloges retardent lorsque s'élève la température.

On peut bien dire que le plus gros effort des XVIIIe et XIXe siècles et même du XXe ont tendu vers l'élimination de ces causes d'erreur: défauts d'isochronisme, influence de la température. Le succès a été tel qu'aujourd'hui une horloge astronomique varie en moyenne de moins d'un centième de seconde par jour, parfois même de quelques millièmes, et une montre de quelques dixièmes. Voyons comment on est parvenu à ces résultats remarquables.

En ce qui concerne les défauts d'isochronisme du pendule, les tentatives multiples faites pour les supprimer n'ont pas donné de résultat, et aujourd'hui encore le seul moyen d'obtenir des oscillations de même durée consiste à maintenir l'amplitude constante. C'est un pis-aller. L'influence de l'entretien (au moyen de l'échappement) est considérable sur l'isochronisme; on cherche à la réduire au minimum. L'horloge Shortt à pendule dit «libre» est remarquable à cet égard.

La «compensation», c'est-à-dire l'élimination de l'influence de la température, a été réalisée avec une grande précision. Le premier pendule compensé est dû à Graham (1715); c'est un pendule à mercure. La tige est en acier; elle porte un récipient contenant une certaine quantité de mercure dont la dilatation, qui élève le centre d'oscillation, compense la dilatation de la tige qui tend à l'abaisser.

Puis on imagina le pendule à gril (John Harrison, 1726). Mais le progrès le plus décisif est dû à Ch. Ed. Guillaume [2, 3] qui étudia les anomalies de dilatation des aciers au nickel. Si l'on mesure le coefficient de dilatation d'aciers contenant 1, 2, 3, . . . 100% de nickel, on obtient une courbe qui présente un minimum très accusé à 36% Ni. Le coefficient est alors très voisin de zéro. Cet alliage est l'Invar qui a donné lieu à tant d'applications en métrologie. Un pendule à tige d'Invar aura donc une longueur constante, indépendante de la température. La très faible dilatation résiduelle peut être compensée par la dilatation de la lentille.

Un inconvénient des aciers au nickel est leur instabilité; leurs dimensions changent lentement avec le temps, d'où une variation de marche de l'horloge. On l'élimine par un traitement thermique approprié et, comme l'a montré Guillaume, par l'adjonction d'un élément (Cr) dans l'alliage. Aujourd'hui toutes les horloges de précision ont un pendule à tige d'Invar.

L'influence de l'air ambiant sur la période a aussi été très étudiée (Stokes, Bessel, etc.). Elle est multiple: l'air donne lieu à un amortissement d'où un faible effet sur la période. Mais l'air agit surtout en vertu du principe d'Archimède; il produit une poussée de bas en haut, donc une diminution apparente de poids. Enfin l'air entraîné augmente le moment d'inertie du pendule. Les variations de pression barométrique et de température se feront donc sentir, puisque ces divers effets sont fonction de la densité de l'air. On a cherché des moyens de compensation, par exemple l'adjonction au pendule d'un baromètre à mercure. Ce procédé est abandonné. Aujourd'hui on élimine l'influence de la pression en plaçant l'horloge dans une cloche où cette pression est maintenue constante, de même que la température.

Depuis son invention, les chronométriers praticiens et de nombreux savants se sont appliqués à perfectionner le système balancier spiral, essentiellement aux deux points de vue compensation et isochronisme. Les recherches furent favorisées par le prix, institué en 1714 par le Parlement anglais, de £20 000 à qui résoudrait le problème des longitudes — conservation de l'heure sur mer — d'une importance essentielle pour la navigation. Il fut adjugé à Harrison en 1773 pour son horloge marine, dans laquelle le balancier bimétallique, qui compense l'effet de la température sur le spiral, joue un rôle essentiel.

Au xxe siècle, Guillaume [3] donna une solution entièrement différente. En considérant la marche d'une montre munie d'un spiral en Invar, un chronométrier suisse avait trouvé un effet inattendu de la température. Guillaume, en étudiant systématiquement le phénomène, remarqua que pour un alliage à environ 42% de nickel la variation du module d'Young avec la température présente une courbe possédant un minimum et un maximum. En ces deux points le coefficient thermoélastique était donc nul. Puis il établit qu'une adjonction de 12% de chrome modifie la courbe et lui donne un palier réalisé dans la région des températures courantes pour lequel le module ne change pas. C'est l'Elinvar. On nomme assez improprement «autocompensateur» un spiral de cet alliage qui a été perfectionné et compliqué par la suite. Il en existe aujourd'hui divers types: Metélinvar, Nivarox, Isoval, etc. et l'emploi du spiral d'acier et du balancier bi-métallique est presque abandonné, réservé surtout au chronomètre de marine.

Le problème de l'isochronisme a été abordé par des théoriciens au siècle dernier déjà. La théorie de Phillips [4] est surtout essentielle; elle montre que la géométrie du spiral ne peut être quelconque, mais qu'elle doit obéir à des lois rigoureuses, notamment en ce qui concerne la forme des courbes terminales. Au xxe siècle, Keelhoff et surtout J. Haag ont repris la théorie de Phillips pour la simplifier ou la pousser plus loin [5].

Ces théories mathématiques admettent toute la validité absolue de la loi de Hooke. L'auteur de ces lignes a repris la question du point de vue expérimental, en utilisant soit la torsion soit la flexion, et montré que même dans un système libre, l'isochronisme n'est jamais — ou presque jamais — réalisé, même aux très faibles amplitudes pour lesquelles on l'admettait «à la limite». Bien plus les variations de période sont généralement d'autant plus rapides que l'amplitude est plus faible, pour l'acier notamment. La plupart des autres métaux et alliages présentent des écarts d'isochronisme pareils, parfois considérables et d'allure souvent curieuse. Les traitements mécaniques et thermiques les modifient de façon variée. Seuls, semble-t-il, certains alliages de cuivre, comme le cupro-béryllium, donnent un isochronisme remarquable aux très faibles amplitudes. Les verres, par contre, présentent tous un isochronisme excellent, les écarts étant de 30 à 100 fois plus faibles que ceux de l'acier. Il semble que l'on pourrait les utiliser en chronométrie de précision, car ils offriraient en plus de nombreux avantages [6].

Cependant de nos jours la chronométrie semble parvenir à un tournant et si le pendule d'un côté,

le système balancier-spiral de l'autre peuvent encore avoir un avenir florissant pour la mesure courante du temps, de nouvelles venues les détrôneront sans doute bientôt définitivement pour les mesures de haute précision. Il s'agit de l'horloge à diapason, et surtout de l'horloge à cristal de quartz et de l'horloge dite atomique. Le principe est en somme toujours le même: utiliser pour découper le temps en fractions égales un mouvement oscillatoire, et les difficultés à vaincre sont encore les mêmes que pour la chronométrie classique: réaliser l'isochronisme des oscillations entretenues et éliminer aussi parfaitement que possible l'influence de la température.

Un diapason effectue des vibrations sensiblement isochrones. On peut entretenir ces vibrations au moyen d'un circuit (figure 1) comprenant une triode et deux petits électro-aimants polarisés. Un courant sinusoïdal est engendré qui sert à alimenter un moteur synchrone et un mécanisme d'horlogerie. On s'efforce de maintenir l'amplitude constante et, pour supprimer les variations de fréquence dues à la température, le diapason est fait d'Elinvar. La précision obtenue est de l'ordre de 10^{-6}, soit un dixième de seconde par jour. Il est difficile d'aller plus loin.

L'horloge à quartz [7] utilise les vibrations élastiques d'un barreau, d'un anneau (*doughnut*) ou d'une plaque de quartz, oscillations maintenues par l'action d'un circuit oscillant électrique, et cela grâce aux propriétés piézo-électriques du quartz. La piézo-électricité a été découverte en 1880 par Pierre et Jacques Curie [8] et consiste, pour ce qui nous intéresse, en ce qui suit:

La figure 2 montre schématiquement un cristal de quartz et les trois axes rectangulaires utilisés comme repères. OZ est l'axe cristallographique ou optique; OX est l'axe électrique. Taillons dans ce cristal un parallélépipède rectangle. Si une paire de faces particulièrement développée est perpendiculaire à l'axe OX, ce sera une «coupe X», et ainsi de suite. On utilise aussi des coupes obliques dont nous verrons tout l'intérêt.

Considérons un tel parallélépipède parallèle aux

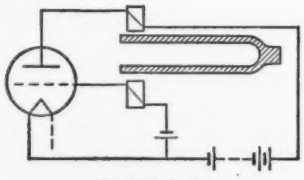


FIGURE 1

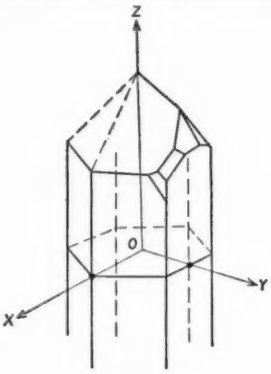


FIGURE 2

trois axes. Une pression exercée suivant OX ou OY déterminera la production de deux charges électriques de signes contraires sur les faces perpendiculaires à OX, charges proportionnelles à la pression. Une tension suivant OY produit des charges opposées. C'est l'effet piézo-électrique direct. L'effet inverse, prédit théoriquement par Lippmann en 1881, consiste en ce qu'un champ électrique agissant suivant OX produit, selon son sens, un allongement ou une contraction suivant OY, également suivant OX, mais n'a aucun effet suivant OZ. Si l'on place alors le quartz dans un champ oscillant, par exemple un champ sinusoïdal parallèle à OX, le cristal sera mis en vibrations forcées, vibrations qui auront l'intensité maximum lors de la résonance, c'est-à-dire lorsque la fréquence du champ oscillant sera précisément égale à la fréquence propre des vibrations élastiques du quartz (nombre d'oscillations par seconde). Ce quartz imposera alors sa propre fréquence au circuit.

La figure 3 reproduit les schémas les plus simples pour l'entretien de ces oscillations et l'on conçoit qu'elles puissent servir à piloter un appareil chronométrique. La fréquence de vibration — qui dépend naturellement des dimensions du cristal — est en général de 100 kc/s, beaucoup trop grande pour être utilisée directement. Un appareillage électronique «démultiplie» cette fréquence, c'est-à-dire l'abaisse par fractions successives de 1/2, 1/5 ou 1/10 et l'on obtient finalement une fréquence propre à faire fonctionner un moteur synchrone qui tournera dès lors avec la régularité des oscillations du quartz pilote et fera mouvoir les aiguilles d'un mouvement d'horlogerie approprié.

Cette régularité dépend de deux facteurs: l'isochronisme des oscillations du quartz, et les variations de température. Pour ce qui est du premier,

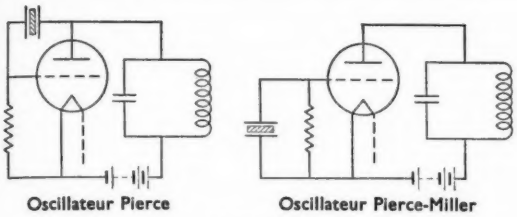


FIGURE 3

comme le quartz est placé dans un condensateur faisant partie du circuit oscillant électrique auquel il impose sa propre fréquence, l'amplitude des vibrations sera fonction de la puissance d'entretien. Si l'on porte en abscisse cette puissance et en ordonnée la fréquence, on trouve une courbe analogue à celle obtenue pour le cupro-béryllium. Comme il n'est pas possible d'utiliser une puissance extrêmement faible, pour laquelle l'isochronisme est très bien réalisé, il existe un certain défaut d'isochronisme que l'on combat — ainsi que pour l'horloge à pendule pesant — en s'efforçant de maintenir constante la puissance d'entretien.

Pour ce qui est de la température, le problème est complexe. Si le cristal a la forme d'une plaque et vibre en oscillations longitudinales suivant OY, il existe un fort coefficient thermoélastique négatif. Suivant l'orientation de la coupe, ce coefficient peut devenir positif et les vibrations s'effectuent alors suivant un mode compliqué. On s'efforce de chercher une orientation telle que la courbe fréquence-température possède soit un maximum — pour lequel la variation dn/dT est nulle — soit un point d'inflexion à tangente horizontale. La figure 4 montre deux coupes fréquemment employées, et la figure 5 la variation de fréquence. La coupe GT, qui a été très employée pour des horloges à quartz de haute précision, n'est pas représentée sur la figure 4; par contre, la figure 5

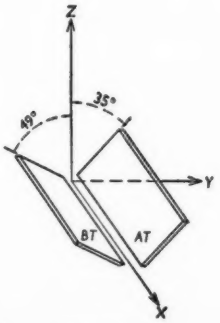


FIGURE 4

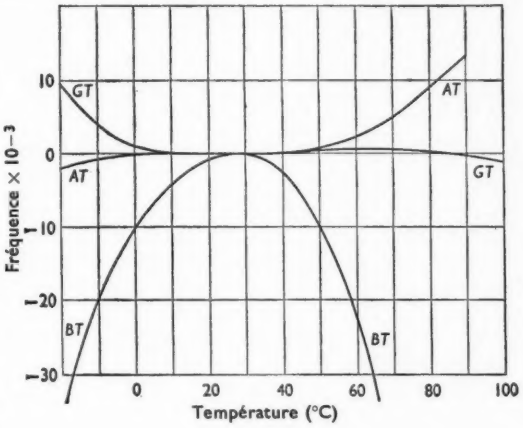


FIGURE 5

montre qu'entre zéro et 100° l'effet de la température est pour cette coupe presque nul [9]. L'anneau de quartz est excellent, mais délicat, surtout pour sa fixation. Quoi qu'il en soit, il est toujours nécessaire de placer le quartz dans un thermostat dont la température est maintenue constante à quelques millièmes de degré près, ce qui n'est pas une petite affaire.

Quelle est la précision que donnent les bonnes horloges à quartz? A titre de comparaison, rappelons que les meilleures horloges astronomiques à pendule conservent l'heure à quelques millièmes de seconde par jour. Cela représente une précision de 2 à 3 $\times$ 10^{-8}. Pour les horloges à quartz la précision peut atteindre 10^{-9}. Il va sans dire que la comparaison ne peut plus se faire avec l'heure sidérale, car d'une part la détermination astronomique de cette heure est entachée d'une incertitude de 1 à 2 centièmes de seconde; d'autre part, comme on le verra plus loin, le jour sidéral n'a pas une constance absolue. C'est la comparaison de diverses horloges entre elles qui permet de connaître la précision de leur marche. Aussi les grands observatoires en possèdent-ils toute une collection, 18 à Greenwich par exemple.

A côté de l'énorme avantage de la précision, l'horloge à quartz a-t-elle des inconvénients? Ce serait vraiment trop beau si ce n'était le cas. Le principal consiste dans la «dérive» qui s'observe durant la première période de marche; cette marche varie lentement, elle s'accélère en général, pour tendre asymptotiquement vers une constante. Ce vieillissement se fait sentir même pour un quartz placé sous un vide très poussé; il est dû à diverses causes encore mal définies: évaporation des électrodes déposées par sublimation sur le

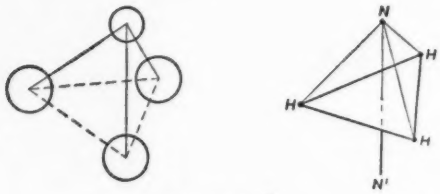


FIGURE 6

quartz, adsorption des gaz, modifications de la structure même du quartz, etc.

En outre, l'appareillage électronique de ces horloges est sujet à des «pannes» fâcheuses dues aux nombreux tubes nécessaires, aux condensateurs, etc. Il faut parfois les arrêter pour révision tous les 8 à 10 mois, et la marche ne reprend ensuite que lentement sa valeur initiale. Est-il possible de s'affranchir de ces inconvénients? On place de grands espoirs dans l'horloge moléculaire ou atomique. Il s'agit d'un «garde-temps» qui serait piloté par une oscillation vraiment constante, complètement indépendante des facteurs extérieurs. On peut admettre que les vibrations qui s'effectuent à l'intérieur d'une molécule donnée — ou d'un atome — remplissent de façon absolue cette condition. Considérons par exemple la molécule d'ammoniaque NH_3. Sa configuration est représentée par la figure 6: une pyramide à base de triangle équilatéral dont l'atome d'azote occupe le sommet. Cet atome peut effectuer des vibrations entre les positions N et N' (figure 6) accompagnées de l'émission d'une radiation électromagnétique de fréquence 23 870 Mc/s, dont la longueur d'onde est de 1,2658 cm. Cette microonde serait donc, au point de vue optique, située très loin dans l'infra-rouge. La molécule est susceptible d'entrer en vibrations sous l'influence d'une radiation de même longueur d'onde, et de l'absorber par conséquent. La courbe de résonance est très aigüe. Un long tube servant de guide à une onde de fréquence appropriée et contenant du gaz ammoniaque laissera passer, ou au contraire diminuera fortement, l'énergie transmise suivant que cette fréquence sera légèrement différente, ou précisément égale à 23 870 Mc/s.

Sans qu'il soit possible d'insister, on comprendra qu'alors un véritable signal sera donné au moment de la résonance, et que ce signal permettra de régler un garde-temps, une horloge à quartz ordinaire. Tel est le principe de l'horloge atomique, réalisée au National Bureau of Standards de Washington par Harold Lyons [10]. Malheureusement jusqu'ici elle n'a pu fonctionner que par intermittence, la principale difficulté provenant des variations de la pression, très faible, du gaz NH_3 dans le tube, pression qui varie sous l'influence de diverses causes, notamment de l'adsorption.

Il y a cependant des raisons de croire que ce principe permettra — notamment en utilisant un isotope d'un atome lourd, le caesium par exemple — d'arriver à maîtriser cette difficulté et de gagner encore ainsi plusieurs puissances de dix sur la précision.

Pour terminer, voyons ce que vaut notre mère la Terre au point de vue chronométrique. Jusqu'ici, mais cela va changer, on a pris comme unité de temps le jour solaire moyen qui dépend essentiellement de la vitesse angulaire de rotation de la Terre, en tenant compte de sa translation autour du Soleil. On trouvera dans un remarquable article de Sir Harold Spencer Jones [11], des renseignements précis relatifs à la détermination de l'heure. A la fin de l'article l'auteur dit: «Nous entrons là dans une nouvelle ère dans la mesure du temps, et il semble bien que les horloges faites par l'homme arriveront à prouver que la Terre ne donne pas l'heure avec régularité».

Ce moment est maintenant arrivé. Depuis assez longtemps déjà des savants ont supposé, puis démontré et calculé, que le frottement des marées sur l'écorce terrestre produit un freinage qui diminue peu à peu sa vitesse angulaire. Mais l'effet est extrêmement faible: un à deux millièmes de seconde par jour en un siècle, et l'on ne peut espérer pour l'instant le mettre en évidence. Il y a toutefois autre chose dont Newton avait déjà eu l'idée et qui n'était prévu que comme possibilité, mais que l'expérience a révélé et qu'aujourd'hui les astronomes et les géophysiciens étudient avec un immense intérêt: il s'agit de variations de la vitesse angulaire autour de sa valeur moyenne, pratiquement constante.

Faisant abstraction de l'effet des marées, le moment cinétique de rotation de la Terre, $I\omega$, (I est le moment d'inertie) est constant. Si donc pour une raison quelconque I varie, ω doit varier également. Le moment d'inertie I dépend de la masse totale et de sa répartition par rapport à l'axe de rotation. Tout changement de place d'une masse de la Terre produira donc en général une variation de la vitesse angulaire. S'il s'agit de masses considérables: déplacements de l'atmosphère, fusion des glaces polaires et écoulement des eaux vers l'Equateur, projection de lave volcanique, soulèvement d'un continent, etc, les variations de longueur du jour pourront devenir

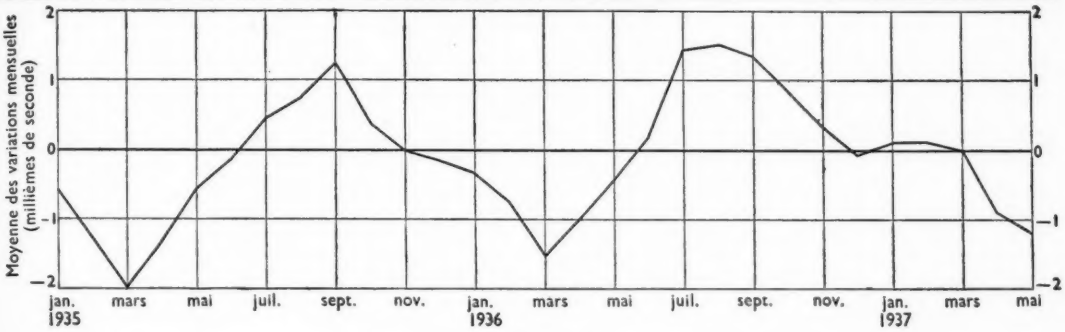


FIGURE 7

appréciables. On observera alors un désaccord entre le temps sidéral et la marche des horloges: ces dernières paraîtront varier.

Depuis longtemps les astronomes ont remarqué des irrégularités dans les mouvements de la Lune (qui est aussi une horloge), irrégularités inexpliquées par la théorie. Des irrégularités pareilles et parallèles, se sont montrées dans le mouvement des planètes. Il n'y a qu'une explication: la Terre est fautive!

En 1937 Stoyko [12] a publié les marches moyennes d'une série d'horloges astronomiques des Observatoires de Paris, de Washington et de Charlottenbourg qui varient parallèlement. La figure 7 reproduit les résultats pour la période du 1 janvier 1935 au 30 avril 1937. En ordonnée sont portées les variations moyennes mensuelles, en millièmes de seconde/jour. Un millième de seconde c'est peu, mais en un mois cela fait trois centièmes, ce qui est perceptible. On voit sur le graphique que les variations ont nettement une périodicité annuelle. Avec les horloges à quartz la précision étant au moins dix fois supérieure, ces variations de vitesse angulaire deviennent très sensibles. De plus, il y aura bientôt des centaines de telles horloges distribuées dans les deux hémisphères. On sait déjà que les caprices de la Terre ont une période annuelle et une période semi-annuelle, et qu'ils présentent des manifestations accidentelles se produisant parfois assez subitement. L'étude poussée de ces faits passionnants, qui nécessitera la collaboration internationale, et les efforts faits pour en préciser les causes, conduiront certainement à une connaissance plus exacte de nombreux phénomènes intéressant la géologie et la géophysique. On est même en droit d'en espérer des découvertes importantes, peut-être sensationnelles. Cela en compensation de l'abandon de la Terre comme horloge fondamentale.

BIBLIOGRAPHIE

La bibliographie des objets traités est énorme; on ne donne ici que quelques indications. Dans plusieurs des ouvrages cités on trouvera de nombreux renvois bibliographiques.

[1] Defossez, L. «Les Savants du xviie Siècle et la Mesure du Temps». Lausanne. 1946.

[2] Guillaume, C. E. *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **32**, 374, 1928.

[3] *Idem.* «La Compensation des Horloges et des Montres». Paris. 1920.

[4] Phillips, E. «Mémoire sur le Spiral Réglant des Chronomètres et des Montres». Dunod. Paris. 1861.

[5] Mesnage, P. *Ann. franç. Chronom.* (2e sér.), **7**, 142, 1953.

[6] Jaquerod, A. *Ibid.* (2e sér.), **6**, 297, 1952.

[7] Marrison, W. A. «The Evolution of the Quartz Crystal Clock». Bell Telephone Monograph, B, 1593, 1948.
Idem. Horol. Journ., **90**, 274, 342, 402, 460, 529, 588, 1948.

[8] Curie, P. «Œuvres de P. Curie». Gauthier Villars, Paris. 1908.

[9] Mason, W. P. «Piezoelectric Crystals and their Application to Ultrasonics». Van Nostrand Co., New-York. 1950.

[10] National Bureau of Standards (plusieurs publications).

[11] Spencer Jones, Sir Harold. *Endeavour*, **4**, 123, 1945.

[12] Stoyko, N. *C.R. Acad. Sci., Paris*, **205**, 79, 1937.
Idem. Bull. astr., Paris, **15**, 229, 1950.

Recherches techniques entreprises à la National Gallery de Londres

par F. I. G. RAWLINS et A. E. A. WERNER

On a mobilisé au cours de ces dernières années les découvertes les plus récentes de la physicochimie pour la meilleure conservation des œuvres d'art, plus particulièrement des peintures à l'huile. L'analyse chimique et microscopique des peintures a permis en outre de rectifier des erreurs quant à la date d'exécution de certains tableaux. Les auteurs tiennent à souligner la part prépondérante qu'ont prise dans ce travail Mlle R. J. Plesters, Mr. J. S. Mills et Mr. I. Graham. La Fondation Nuffield a rendu possible des recherches physicochimiques à long terme.

Les principes généraux sur lesquels repose l'application des méthodes scientifiques aux problèmes de la conservation ont été énoncés dans des communications antérieures faites à *Endeavour* [1, 2].

Nous signalons la première tentative d'employer la chromatographie pour découvrir la nature chimique des résines naturelles, et pour déceler ces résines dans les peintures. Au surplus on s'occupe d'étudier le mécanisme qui préside à la diffusion de solvants dans des pellicules de linoxine.

ÉCHANTILLONS MICROSCOPIQUES DE PEINTURE

Bien que l'art de la peinture ait évolué au cours des siècles (les méthodes, par exemple, se sont simplifiées) toute peinture, en somme, est essentiellement un objet stratifié. On y distingue généralement quatre couches: (1) le support, (2) la couche de fond, (3) les couches de couleur proprement dites et (4) la couche protectrice (vernis).

Le restaurateur de tableaux a souvent besoin de connaître la nature de ces couches, et cette connaissance peut d'ailleurs fournir des renseignements sur les méthodes employées par les maîtres anciens dans l'élaboration de leurs œuvres; pour ces raisons on a perfectionné une méthode qui permet l'examen microscopique des couches dans des fragments minuscules de peinture. Le montage est semblable à celui des sections de minéraux et de métaux. Le fragment est serti dans une substance de montage appropriée, poli sur du papier émeri de plus en plus fin, et finalement sur un disque en buffle.

La question était de trouver la substance convenant le mieux au montage. Au début on employait des mélanges de paraffine solide et de cérésine, mais les résultats étaient peu satisfaisants. Le montage était trop mou et l'on risquait de casser le fragment au cours du polissage ou de la taille. On tourna la difficulté en employant une résine de méthacrylate de polyméthyle (Perspex). La substance qui semble toutefois offrir le plus de promesses est la résine polyestérifiée dite *Marco Resin* 26C, dont on s'est abondamment servi dans les musées pour noyer d'assez grands échantillons [3]. Les résines commerciales polyestérifiées *Ceemar* et *Beetle Resin* 4116 ont des propriétés similaires. Voici brièvement quels sont les avantages de ces polyesters: (1) ils prennent à froid, ce qui élimine le moindre risque d'endommager la peinture par la chaleur; (2) leur prépolymère est un liquide mobile qui s'introduit facilement dans le fragment de peinture et permet également de disperser les bulles d'air; (3) ils sont incolores et leur indice de réfraction (*c.* 1,5) est voisin de celui du baume de Canada; (4) après la prise ils ne sont pratiquement pas altérés par les acides, les alcalis ou les solvants organiques, sauf si l'action en est prolongée. De plus, comme on n'a pas besoin d'exercer de pression pendant la prise, le montage peut s'effectuer dans un moule flexible de polyéthylène et lorsque la résine s'est solidifiée on l'expulse aisément en pressant les côtés du moule. Les «Flexicubes» employés pour la confection de cubes de glace dans les réfrigérateurs conviennent à merveille.

L'examen optique de la coupe révèle la disposition des couches, et leur apparence permet souvent de déceler le genre de pigment employé. On confirme normalement cet examen par l'analyse d'un autre fragment libre provenant du même endroit; on utilise la méthode de touche de Feigl et les solvants organiques modernes pour métaux.

Dans certains cas favorables on peut effectuer des essais microchimiques sur la coupe même. Ainsi, le jaune vif qui se développe quand on met une goutte d'acide chlorhydrique suivie d'iodure de potassium révèle la présence de la céruse, tandis que le bleu de Prusse indique des pigments à base de fer. Ces réactifs ne pénètrent pas dans le fragment, et s'il est assez épais on peut le repolir et mettre à nu une surface neuve sur laquelle on peut effectuer d'autres essais chimiques. Cette innovation est précieuse pour l'identification des pigments présents dans des couches de peinture individuelles car il n'est généralement pas possible d'obtenir des échantillons de couches séparées.

Comme les dates de la découverte des divers pigments par les artistes sont connues avec une certaine précision il y a parfois moyen d'établir la date la plus reculée à laquelle un tableau peut avoir été peint. Une revue récente des tableaux de la National Gallery a donné deux exemples d'anachronismes pigmentaires. On trouva que des échantillons bleus et verts de peinture originale d'un tableau attribué à l'école hollandaise du XVIIe siècle contenaient respectivement du bleu de Prusse et de l'oxyde de chrome opaque; or, le bleu de Prusse ne fit pas son apparition en Hollande avant la seconde moitié du XVIIIe et les peintres ne se servirent couramment de l'oxyde de chrome que vers le milieu du XIXe siècle; quand on prend un échantillon pour l'analyse on doit évidemment s'assurer qu'il a été prélevé de la peinture originale, et non d'une retouche ultérieure. Le deuxième exemple est celui d'un tableau attribué à Murillo. Il fut démontré qu'un échantillon de la peinture bleue originale contenait du bleu de cobalt, un pigment découvert plus tard, en 1804, par le chimiste français Thénard.

Les figures 1 à 6 sont des microphotographies de sections qui illustrent les variétés de structure dans des œuvres exécutées par divers artistes à des époques différentes. La figure 1 montre les couches 1 à 4 de la peinture originale datant de 1530–5; le fond est de la craie et la couche rouge se compose d'un pigment d'oxyde de fer auquel on a superposé des couches de peinture contenant de l'azurite bleue et de la malachite verte. Les couches suivantes sont des retouches sombres d'huile et de vernis appliquées vers 1740. La division entre l'original et les retouches est nette et s'observe clairement. Incidemment, le tableau fut restauré dans son état original par le nettoyage de la surcharge du XVIIIe siècle.

La figure 2 est d'un tableau flamand primitif typique; les couches sont compactes, plutôt minces et régulières. La figure 3 est intéressante parce qu'elle montre les retouches appliquées pour recouvrir des pertes de peinture. La couche 4 en bleu clair est de l'azurite dans de l'huile pure; c'est la peinture originale de Holbein. Un jour des fragments se sont écaillés, mettant à nu la couche blanche de fond (couche 3), et ces lacunes furent repeintes. Ainsi la couche 5, qui est réellement plus verte que cette reproduction, est un mélange d'azurite et de céruse dans un milieu oléorésineux. Ce milieu jaunit en vieillissant et normalement la couche devrait acquérir un ton vert olive sale. C'est sans doute à cause de cela qu'on l'a repeinte plus tard au bleu de Prusse (couche 6). La figure 4 démontre de façon caractéristique la technique employée par Rembrandt vers la fin de sa carrière. Les traits généraux rappellent d'autres œuvres tardives de l'artiste. La peinture contient beaucoup d'huile, elle a été posée en couches épaisses. Le fond représenté dans la figure 5 a une structure cristalline grossière qu'on retrouve dans nombre de tableaux vénitiens.

CHROMATOGRAPHIE DES RÉSINES NATURELLES

L'examen chimique des peintures et des vernis, et en particulier la détection des résines naturelles, représente un problème bien plus compliqué que l'identification des pigments pour lesquels on dispose d'essais sensitifs. La nature chimique de ces substances est fort complexe en effet.

Les résines naturelles proprement dites sont des substances hydrophobes terpéniques; on doit les distinguer des gommes qui se composent principalement de polysaccharides solubles dans l'eau. Entre les deux groupes on a les gommes oléorésineuses, dont les constituants appartiennent à l'un et à l'autre, telles que l'assa-fœtida, la myrrhe et l'encens. Les résines naturelles sont subdivisées de façon plutôt arbitraire en résines solides, les vernis typiques, telles que la résine de dammar, le mastic, le copal, la colophane; et en oléorésines ou baumes tels que les térébenthines, le copahu, et l'élémi. Les baumes contiennent des huiles essentielles et sont sirupeux à la température ordinaire. Il n'y a réellement qu'une différence de degré entre les deux car lorsqu'on évapore l'huile d'un baume il reste une résine solide; par exemple la térébenthine oléorésineuse des conifères donne de la colophane.

Bien que les résines naturelles aient fait l'objet de recherches chimiques approfondies depuis 150 ans environ, les résultats obtenus, et que Tschirch et Stock [4] ont méticuleusement passés en revue,

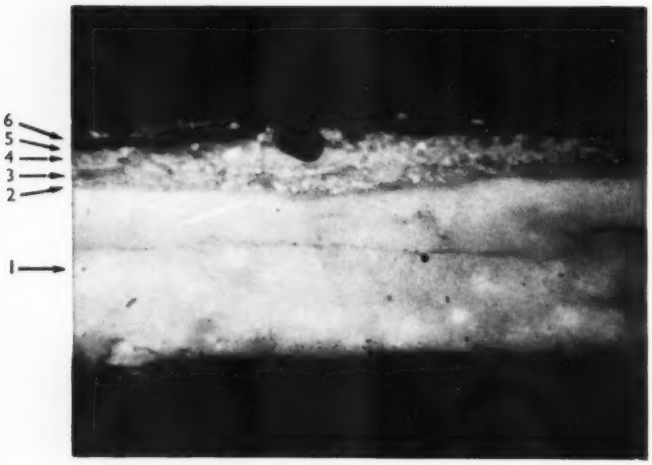
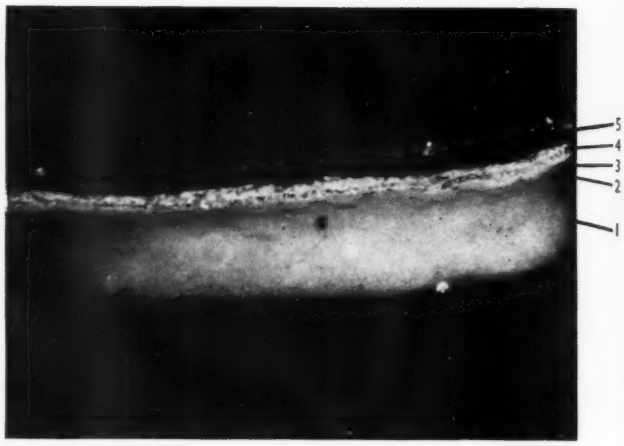


FIGURE 1 – *Fragment de peinture verte décoloré, provenant d'un panneau peint de la cathédrale de Chichester. Les couches 1 à 4 sont de la peinture originale. Par-dessus on voit des retouches ultérieures d'huile et de vernis.* (× 95)

FIGURE 2 – *Fragment d'une peinture exécutée sur le revers d'un panneau peint par Gérard David* (1450 *ou* 1460?–1523). *La couche 5 d'un gris sale recouvre le tableau. La peinture rougeâtre des couches 2 à 4 comprend diverses teintes d'oxyde de fer mélangées de céruse.* (× 95)



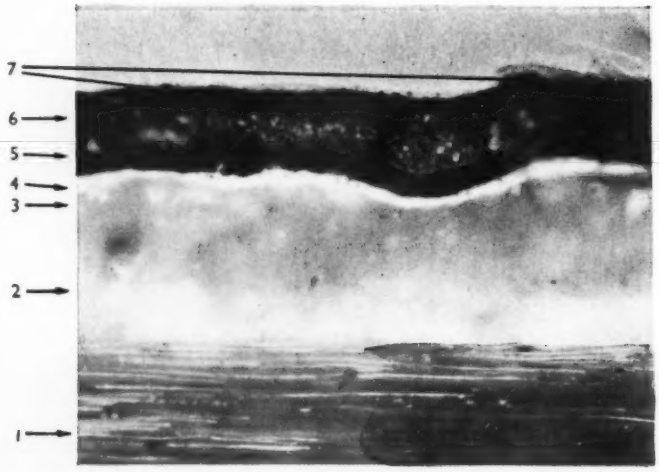


FIGURE 3 – *Fragment de peinture bleue du fond d'un tableau de Holbein* (1497?–1543). *Cette section montre l'arrangement complet des couches, depuis le support en bois* (*couche* 1) *jusqu'au vernis* (*couche* 7). (× 95)

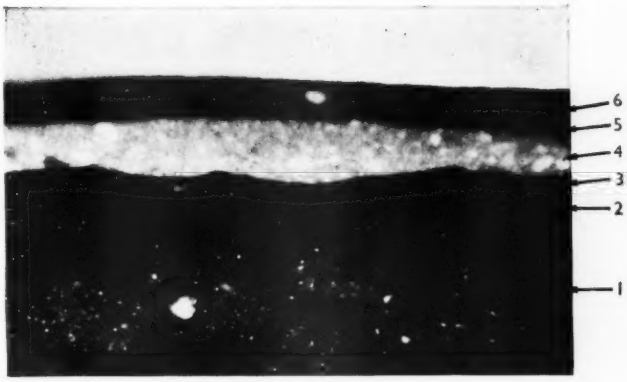


FIGURE 4 – *Fragment de peinture prélevé d'une région d'ombre sur la main d'un portrait peint sur le tard par Rembrandt* (1606–69). *On notera le fond sombre* (*couche* 1) *employé pour apprêter la toile, ainsi que le fond grossier de céruse de la couche* 4. (× 95)

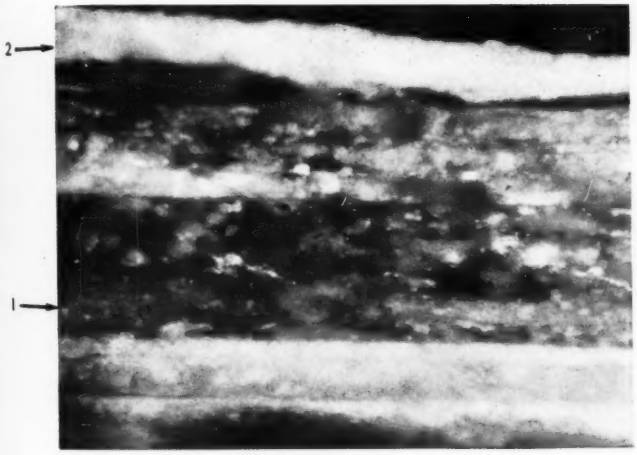


FIGURE 5 – *Fragment de la couche de fond d'un tableau de Giovanni Bellini* (1430?–1516). *Le fond épais comporte une série de couches séparées. Le brun foncé provient d'une quantité exceptionnelle de colle.* (× 95)

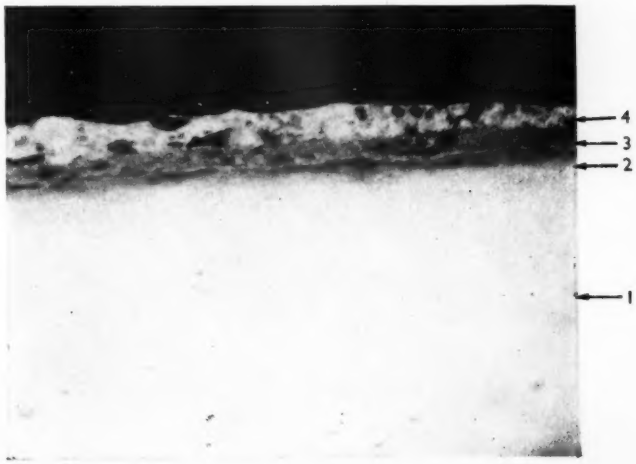


FIGURE 6 – *Fragment de peinture vert-brunâtre représentant du feuillage peint par Pollaiuolo* (1429–98). *On notera les grosses particules cristallines transparentes vert foncé de vert-de-gris. Elles sont enrobées dans une matrice de céruse colorée au résinate de cuivre. La surface de ce dernier a viré au brun.* (95 ×)

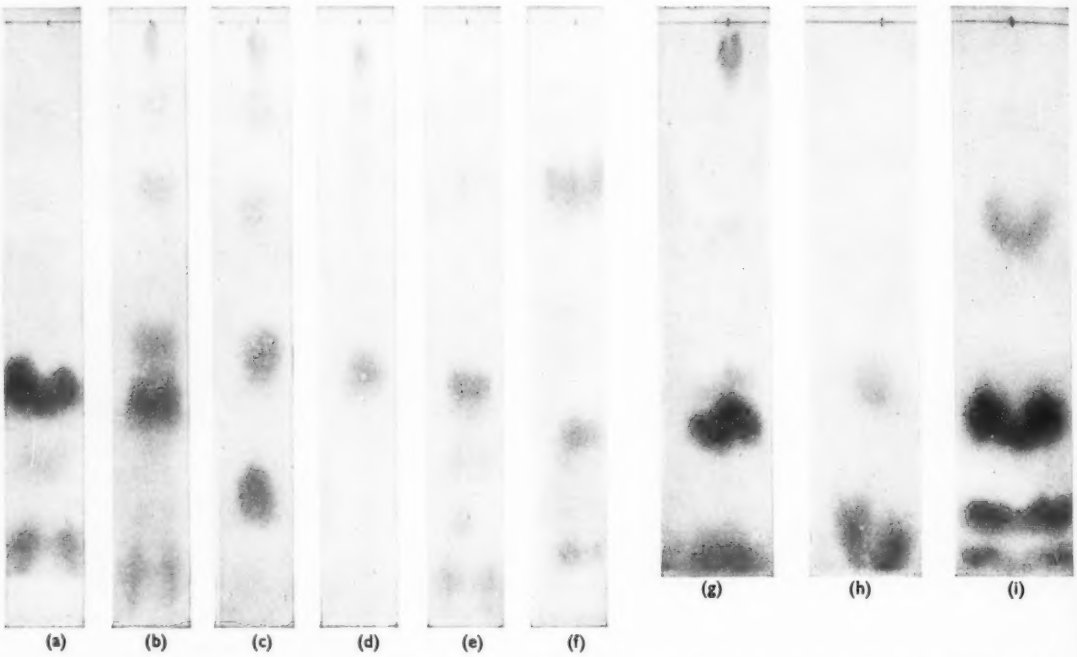


FIGURE 7 – *Chromatogrammes partitifs à phase inversée, sur papier, de résines naturelles. On place* 0,1 *mg de résine dans un solvant volatil au sommet d'une bande de papier-filtre impregnée de kérosène inodore (la phase stationnaire). La phase mobile employée pour l'élution comprend de l'isopropanol* (65%) *et de l'eau* (35%).

(a) *Colophane. Essentiellement de l'acide abiétique qui a causé la tache bleue principale.*

(b) *Mastic. De* Pistacia lentiscus.

(c) *Dammar. De diverses espèces de* Hopea. *Les cinq taches principales sont, de haut en bas: résène* β, *monocétones triterpéniques, monoalcools, cétols, et finalement un mélange de diols et d'un acide cétonique.*

(d) *Copaline du Congo. Résine fossile qu'on attribue aux* Copaifera demeusei. *Seule la portion de la résine soluble dans du chloroforme a été employée pour ce chromatogramme.*

(e) *Copahu. Baume des* Copaifera langsdorfii *et d'autres espèces similaires.*

(f) *Élémi de Manille. Du* Canarium luzonicum. *La zone du haut est due au mélange de l'amyrine* α *et* β.

(g) *Baume du Canada. De l'*Abies balsamea. *La tache bleue principale est due probablement à l'acide abiétique. (La térébenthine de Strasbourg de l'*Abies pectinata *donne un chromatogramme identique.)*

(h) *Sandaraque. Du* Tetraclinus articulata.

(i) *Térébenthine de Venise. De* Larix decidua. *La tache bleue principale est probablement encore de l'acide abiétique.*

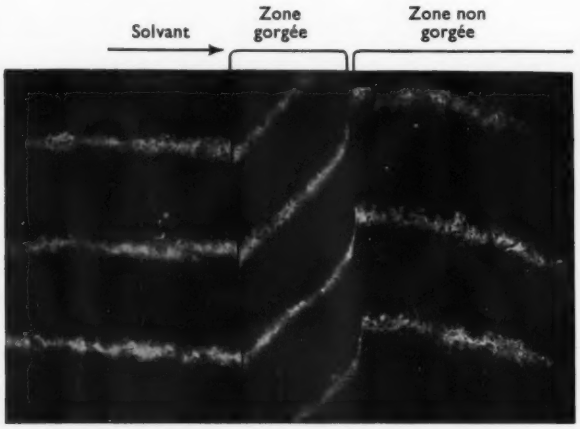


FIGURE 8 – *Gorgement du vernis à l'huile par le xylène.*

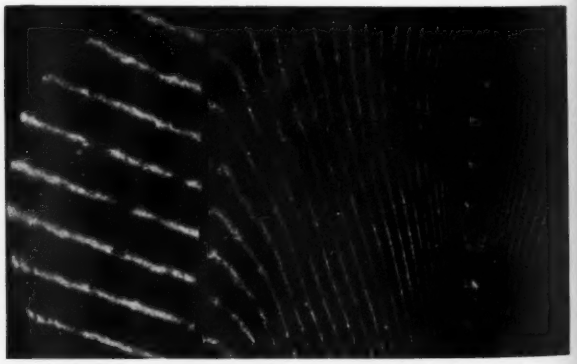


FIGURE 9 – *Gorgement du vernis à l'huile par l'acétone.*

présentent un tableau d'une complexité effarante et il est probable que nombres des composés décrits ne sont même pas homogènes. Cela n'est pas surprenant puisque les méthodes employées pour la séparation et la purification de la plupart des constituants des résines étaient inadéquates. Les premiers travaux concernaient surtout les constituants acides, et, bien qu'on ait isolé deux alcools triterpéniques cristallins — l'amyrine α et β de l'élémi — il y a plus de cinquante ans [5], l'analyse de fractions neutres des résines a fait peu de progrès. On les groupe sous les noms vagues de résènes α et β. Nos travaux actuels sur la chimie du mastic et de la résine de dammar indiquent que pour ces résines-ci, et pour d'autres aussi sans doute, la distinction entre la résène α soluble et celle qui est insoluble dans l'alcool (β) se justifie. On a trouvé, en effet, que la fraction α est un mélange complexe d'alcools triterpènes, cétones, cétols, etc., alors que la fraction β comprend un mélange de polymères à faible teneur d'oxygène et de poids moléculaires très variés.

On a été poussé à appliquer la chromatographie à phase inversée, sur le papier, pour examiner les constituants des résines naturelles parce qu'on avait besoin d'une méthode qui permette de les identifier à coup sûr quand elles se présentent dans les peintures. On trouva qu'on pouvait aisément distinguer des résines naturelles fraîches par la chromatographie en utilisant un système à phase inversée créé spécialement à cet effet [6]. Le problème initial restait cependant à résoudre parce que même après quelques années les résines naturelles dans de fines pellicules sont complètement oxydées et ne présentent plus de chromatogrammes distincts par cette méthode. Au contraire, elles ne présentent qu'une tache unique ayant une haute valeur R_f, qui correspond aux produits de l'oxydation polaire. Tout ce qu'on peut en déduire c'est que la peinture contient une résine naturelle. Le problème a donc pris une tournure différente puisqu'il faut trouver une méthode qui convienne à l'analyse de ces produits d'oxydation.

Comme dans d'autres domaines, la chromatographie sur papier rendra sans doute le plus de services lorsqu'il s'agira de suivre l'isolement des di- et triterpènes des résines et d'autres sources naturelles. Cette technique fournit d'ailleurs certains renseignements sur la nature des constituants mêmes puisque leur place dans le chromatogramme dépend principalement de la nature des groupes fonctionnels et de leur nombre. Dans un système à phase inversée tel que le nôtre, plus un groupe est polarisé plus il s'éloignera de l'origine.

La figure 7 reproduit des chromatogrammes sur papier d'un choix de résines. Les constituants ont été localisés par la réaction de Halphen-Hicks [7]. On vaporise le chromatogramme au moyen de phénol dissous dans du tétrachlorure de carbone, puis on le suspend momentanément dans la vapeur de brome.

LA DIFFUSION DANS DES PELLICULES

Un problème qui se renouvelle constamment dans le domaine de la conservation est l'action des solvants sur les vernis et la peinture. Avant de procéder au nettoyage d'un tableau quelconque on doit savoir quels solvants employer et à quelle concentration; quand on l'ignore on se base uniquement sur l'habitude, l'expérience et des essais empiriques. Le problème est compliqué, il comporte plusieurs facteurs et la réponse complète n'est pas encore en vue. De toutes les questions qui se posent nous en avons choisi trois pour commencer: le mécanisme de la diffusion des solvants dans le vernis, le pouvoir solvant de mélanges de liquides et les propriétés mécaniques de vernis gorgés.

Le mécanisme du gorgement présente un intérêt particulier. En effet, si les vernis à l'alcool ne contenant que des resines s'enlèvent facilement, les cas vraiment difficiles sont toujours ceux où la résine a été additionnée d'une huile séchante. Un vernis de ce genre est souvent absolument insoluble dans les liquides organiques; il se gorge simplement et se ramollit dans une certaine mesure. On pourra l'enlever en frottant légèrement.

Robinson [8] a étudié la diffusion des solvants dans l'acétate de cellulose et d'autres polymères, et bien que ces polymères aient peu en commun avec les vernis à l'huile, sa technique de la microscopie interférentielle convient parfaitement. Une pellicule de vernis est fixée entre deux plaques de verre à demi-rhodiumisées placées en coin et examinée sous un rayonnement monochromatique normal rendu parallèle par un collimateur. Tandis que le solvant — ou plutôt le liquide pénétrant — progresse dans le vernis à partir des arêtes, l'altération de l'indice de réfraction entraîne la distortion des franges de Fizeau dont on déduit alors la variation de la concentration. Dans chaque cas on observe une démarcation très nette entre la zone qui est gorgée et celle qui ne l'est pas: le changement brusque et typique de l'indice de réfraction observé dans la figure 8 indique que la structure de la linoxine entre en solution, tandis

que la variation progressive de l'indice dans le restant de l'échantillon est due à de la diffusion pure. La figure 9 représente un stade avancé de l'expérience de diffusion. Le vernis est entièrement gorgé près de l'arête: la faible inclinaison des franges indique en effet que le degré de concentration y est peu élevé et il ne reste qu'une île étroite de produit non-gorgé. L'analyse complète du spectre de diffraction est compliquée par le suintement de résines solubles et d'huile non polymérisée. Cette méthode est toutefois susceptible de fournir une interprétation graphique et qualitative des diverses étapes du simulacre de nettoyage. On peut voir, par exemple, l'extension de la pénétration lorsqu'on noie temporairement le vernis dans un liquide pénétrant puis dans un liquide non-pénétrant miscible avec le premier et tendant à extraire celui-ci du vernis.

Les restaurateurs emploient toujours des mélanges de liquides organiques. Ils en sont venus à diviser approximativement les liquides en deux familles qui sont respectivement les pénétrants ou solvants tels que l'éthanol et les non-pénétrants ou modérateurs tels que *white spirit*. Nos expériences confirment effectivement que la capacité de gorgement de ces mélanges est plus prononcée que celle de l'un ou l'autre liquide pris isolément. Le gorgement final d'une pellicule de linoxine par un mélange de 60% de térébenthine et 40% d'alcool éthylique est trois fois celui que donne l'alcool seul; notons cependant qu'il faut longtemps pour que cette valeur élevée soit atteinte et en pratique on peut donc considérer la térébenthine comme un modérateur de l'alcool puisqu'elle ralentit son action initiale.

La linoxine ressemble un peu au caoutchouc par ses propriétés mécaniques; car elle se vulcanise en quelque sorte lentement en vieillissant et sous l'action de la lumière. Le conservateur a intérêt à découvrir l'influence de l'âge, de l'humidité et du gorgement par les solvants sur ces propriétés mécaniques, mais la mesure d'une constante élastique quelconque n'est pas chose aisée. C'est ici que les progrès récents de la technologie du caoutchouc devraient contribuer à formuler les méthodes expérimentales et à interpréter les résultats.

Nous citerons un exemple de cette recherche. On mesure la fragilité des échantillons de vernis dont l'épaisseur varie forcément, non par rapport au plus petit mandrin sur lequel on peut les plier sans les rompre, mais par la température la plus élevée à laquelle un échantillon se brise au cours d'une extension de 20% au rythme normal. De cette façon on peut mesurer l'accroissement de la fragilité dû à l'extraction d'huile non polymérisée par des solvants, ou à la diminution que l'addition de plastifiants peut entraîner. On peut introduire ces plastifiants dans des pellicules desséchées ou cassantes si on les administre avec un solvant ayant une forte capacité de gorgement. Ce solvant a pour mission d'ouvrir les mailles de la molécule de linoxine qui agit à la manière d'un tamis; les molécules plus volumineuses parviennent donc à entrer et le solvant diffuse et s'évapore en laissant le plastifiant bien emprisonné. Un échantillon de vernis à l'huile plutôt cassant fut laissé dans de l'adipate de dinonyle pendant 5 mois. On trouva qu'il avait absorbé une petite quantité de plastifiant suffisante pour altérer de 5° la température de fracture. On put induire le même changement en 18 heures en trempant un échantillon de vernis dans un mélange de benzène (20%) et d'adipate de dinonyle (80%). On ne fit l'essai qu'un mois plus tard afin d'assurer l'évaporation complète du benzène. On trouvera dans la communication faite l'an dernier lors de la conférence de l'*Oil and Colour Chemists' Association* [9] la description de cette expérience de gorgement et d'autres encore.

BIBLIOGRAPHIE

[1] RAWLINS, I. *Endeavour*, **2**, 43, 1943

[2] *Idem. Ibid.*, **7**, 104, 1948.

[3] PURVES, P. E. et MARTIN, R. S. J. *Mus. J., Lond.*, **49**, 293, 1950.

[4] TSCHIRCH, A. et STOCK, E. «Die Harze» (3e édition). Berlin. 1933–5.

[5] VESTERBERG, A. *Ber. disch. chem. Ges.*, **20**, 1242, 1887; **23**, 3186, 1890.

[6] MILLS, J. S. et WERNER, A. E. A. *Nature, Lond.*, **169**, 1054, 1952.

Idem. J. Oil Col. Chem. Ass., **37**, 131, 1954.

[7] HICKS, E. F. *J. Industr. Engng Chem.*, **3**, 86, 1911.

[8] ROBINSON, C. *Proc. roy. Soc.*, A, **204**, 339, 1950.

[9] GRAHAM, I. *J. Oil Col. Chem. Ass.*, **36**, 500, 1953.

Une synthèse léthale: éclaircissements biochimiques sur un poison ancien

par SIR RUDOLPH PETERS

En étudiant le mécanisme de l'action toxique d'une plante vénéneuse sud-africaine aux fins d'en découvrir un antidote, on a trouvé que c'est dans la cellule de l'organisme animal que se passe une réaction biochimique qui produit la substance toxique. C'est le contraire de ce qui se passe habituellement, car l'organisme a tendance à éliminer les poisons. L'auteur décrit les différentes phases de ces travaux et indique leur importance au point de vue pharmacologique et médical.

On a pensé pendant longtemps qu'une substance chimique, une fois entrée dans le protoplasme de la cellule, cessait de se comporter comme telle; nos progrès dans le domaine de la biochimie ont rendu une telle conception entièrement désuète. Des différences peuvent, en effet, apparaître entre le comportement *in vivo* et le comportement *in vitro*, mais elles trouvent leur explication dans l'organisation du tissu. A ce point de vue, les progrès réalisés ces vingt dernières années dans notre connaissance des détails de la dégradation de l'acide pyruvique chez les animaux supérieurs nous ont appris que cette étape du métabolisme était sous la dépendance de certains constituants du complexe de la vitamine B: la thiamine, l'acide nicotinique et l'acide pantothénique; ils ont aussi montré la nécessité d'un arsenal compliqué d'enzymes pour la conversion de cet acide en gaz carbonique et eau, provoquant la synthèse à partir de résidus à deux atomes de carbone d'un acide tricarboxylique en C_6 comme étape intermédiaire. L'acide pyruvique constituant une étape de la dégradation des sucres, il n'est pas surprenant qu'un défaut dans le métabolisme du pyruvate entraîne de terribles conséquences pour le cerveau dont le fonctionnement normal dépend principalement de l'énergie fournie par le sucre (glucose) apporté par la circulation sanguine. Bien qu'il reste beaucoup à faire, notre connaissance est maintenant suffisante pour nous permettre de faire une analyse succincte des lésions biochimiques dans certains empoisonnements, autrement dit, de la première déviation à partir du métabolisme normal dans le tissu. Dans cette courte revue, je me propose de montrer comment on a pu mettre en évidence une synthèse léthale en rapport avec l'action toxique d'un poison végétal.

L'acide fluoroacétique $F.CH_2.COOH$ a une histoire remarquable; il fut d'abord connu en chimie par synthèse, réalisée par Swarts à Gand en 1896 [1]. Pendant plus de 45 ans, personne ne pensa qu'il pût être aussi un produit naturel, mais, en 1943, Marais [2] découvre qu'il constitue le principe toxique d'une plante vénéneuse de l'Afrique du Sud, *Dichapetalum cymosum*, «Gifblaar» (figure 1) [3].

Dichapetalum cymosum est à peu près confinée à la région de Prétoria en Afrique du Sud, elle y prospère sur des talus spéciaux et deux fois par an les feuilles fraîches en sont si vénéneuses qu'il en suffit d'une vingtaine de grammes pour tuer un mouton. Le poison est soluble dans l'eau. La destruction de la plante est difficile à cause du système de tiges souterraines très ramifiées; elle peut se développer sur les rochers et on a dû recourir à des clôtures pour préserver le bétail [4]. Il est manifestement important pour l'agriculture d'obtenir un antidote. L'action du composé fluoré apparaissant assez mystérieuse, il devint nécessaire de faire une analyse biochimique approfondie de son action.

Il s'est trouvé qu'en 1941 on fit en même temps des deux côtés de l'Atlantique quelques observations concernant l'action de ce poison sur les enzymes, dans un but purement défensif. Ces études ont révélé qu'à la différence des poisons arsenicaux, de l'iodacétate et de certains autres poisons, le fluoroacétate ne possède aucune action sur des enzymes isolées. On ne peut attribuer sa toxicité à la libération d'un ion fluor à cause de l'extrême stabilité de la liaison CF qui résiste à l'action de l'acide sulfurique concentré à chaud [5], et l'on ne possède jusqu'ici aucune preuve de l'existence d'une enzyme capable de rompre cette liaison chez les animaux supérieurs.

Au moment de la reprise de l'étude de ce poison par l'auteur en collaboration avec C. Liébecq, en

1947, on possédait deux faits significatifs [6]. D'abord, au terme de recherches portant sur des composés organiques synthétiques variés contenant la liaison CF, Saunders et ses collègues avaient montré que l'entité active est le radical FCH_2CO—; par exemple, les composés en chaîne droite contenant 2, 4, 6, 8 atomes de carbone sont toxiques alors que les composés à 3, 5, 7 atomes de C sont relativement peu toxiques. Ceci est dans une certaine mesure analogue à la règle de Knoop pour les acides gras. D'un autre côté, Bartlett et Guzman Barron [8], bien que ne trouvant aucune action sur les enzymes isolées ont noté une accumulation d'acétate dans les coupes de tissus empoisonnées et concluent que le fluoroacétate inhibe l'oxydation de l'acétate en entrant en compétition avec lui. Nous avons bientôt trouvé sur des préparations enzymatiques de granules empoisonnées réalisées à partir du rein, des conditions où l'on peut constater un abaissement de la consommation d'oxygène sans changement de la concentration en acétate; comme on le fait ordinairement dans ce type de travail, nos préparations étaient renforcées avec du triphosphate d'adénosine et du magnésium et le substrat constitué par du fumarate. Il apparaissait donc clairement que l'hypothèse de Barron n'était pas suffisante. Des recherches plus poussées ont mis en évidence qu'une accumulation de citrate accompagnait la chute de la consommation en oxygène. Nous étions donc amenés, en 1948, à avancer l'hypothèse [6] que le fluoroacétate, se comportant en quelque sorte comme l'acétate dans le métabolisme, s'engageait dans les réactions du cycle de l'acide tricarboxylique pour former un acide fluorotricarboxylique qui bloquait alors l'oxydation du citrate. La figure 2 illustre très schématiquement les étapes terminales de l'oxydation des résidus C_2 dérivés du pyruvate et la figure 3 l'hypothèse de «blocage». Martius [9] a avancé indépendamment une vue similaire un peu plus tard. L'idée que l'accumulation de citrate est un facteur important de l'empoisonnement

FIGURE 1 – Dichapetalum cymosum (*Gifblaar*), *montrant le système de tiges souterraines (d'après Burt Davy)* [12].

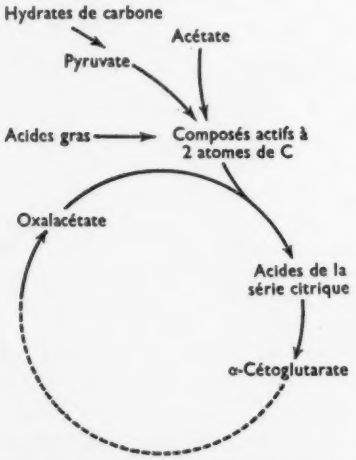


FIGURE 2 – *Schéma des étapes principales du cycle de l'acide tricarboxylique (voir Krebs, «Advances in Enzymology», Vol. 3, 1943). Le pyruvate après décarboxylation et activation en un résidu en C_2, que l'on sait maintenant être l'acétyl coenzyme A (Lipmann), se condense avec l'acide oxalacétique en C_4, pour former l'acide citrique en C_6. Par dégradation en acide en C_5, puis en C_4 l'acide oxalacétique se trouve régénéré. Au cours de cette dégradation il y a élimination de CO_2 et de H_2O, achevant ainsi l'oxydation du résidu en C_2. La raison biologique de ces complications est inconnue.*

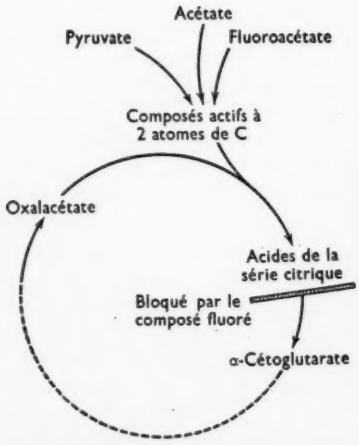
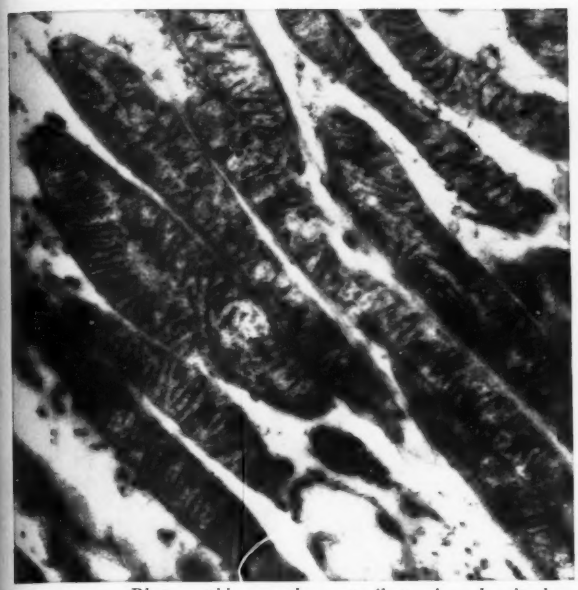


FIGURE 3 – «*Théorie du blocage*». *Après activation en un résidu en C_2, le fluoroacétate est condensé pour former l'acide fluorocitrique, qui bloque alors la dégradation ultérieure de l'acide citrique.*

FI
dr
fa
XL
tis

FI
an
19



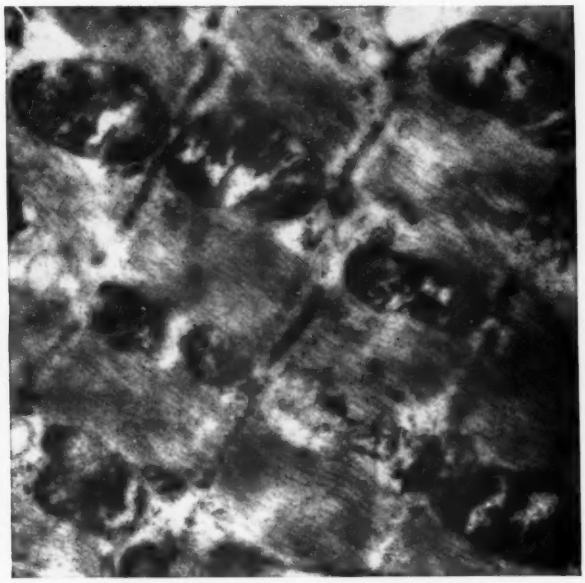


FIGURE 4 – *Photographies au microscope électronique de mitochondries (voir* J. Histochem. Cytochem., **1**, 188, 1953) ; *la coupe a été faite au microtome décrit par A. Claude (Harvey Lectures,* 1948, XLIII, *p.* 152)*; épaisseur approximative moins de* 0,05 μ. *Les tissus sont fixés au tétroxyde d'osmium tamponné à* p*H* 7,3 *et inclus au méthyl-méthacrylate. (A gauche) Mitochondries de rein de rat* (× 22850). *Noter la structure fine, spécialement les crêtes internes* (cristae mitochondriales) *qui s'enfoncent à l'intérieur des organites; il existe une membrane d'environ* 7 mμ (70 Å) *d'épaisseur. (A droite) Myocarde de rat* (× 22 500).

FIGURE 5 – *Début de crise due à l'injection intracrânienne (sous anesthésie à l'éther) de fluorocitrate.* (Brit. Med. Bull., **9**, 116, 1953.)

FIGURE 6 – *Echantillon cristallin d'acide fluorocitrique* [13].

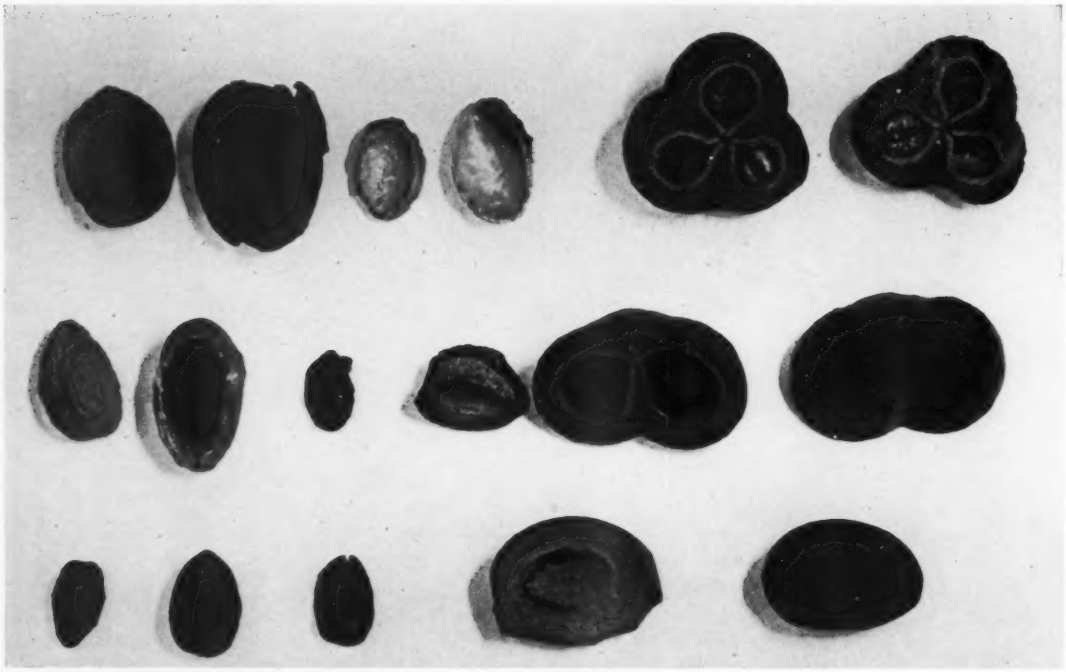


FIGURE 7 – Dichapetalum toxicarium. *Photographies de la drupe desséchée (fruit analogue à une noix contenant les graines) et des graines séparées. (Grandeur naturelle.)*

s'est considérablement renforcée du fait de la découverte [10] que l'empoisonnement au fluoroacétate conduit en très peu de temps (30 à 60 minutes) à des accumulations remarquables d'acide citrique dans des organes variés. Dans le rein elle peut atteindre 80 fois la normale, dans le cœur 20 fois, dans le cerveau 8 fois. Les effets sont évidemment généraux; on a pu les montrer chez le rat, la souris, le lapin, le cobaye, le chien et le pigeon. Le fait qu'il n'y ait pas en même temps d'augmentation de la concentration en pyruvate ou en α-cétoglutarate montre que l'action se limite d'une manière précise à l'étape acide tricarboxylique du cycle. Il est clair qu'on ne pouvait désormais progresser qu'en isolant le composé fluoré, s'il existait, d'autant plus que d'autres auteurs retrouvant l'augmentation de la concentration en acide citrique *in vitro* suggéraient qu'elle pouvait résulter d'un accroissement de sa production plutôt que d'une diminution de son oxydation [11]. En entreprenant ce travail, nous ne nous rendions pas compte qu'il nous faudrait 4 ans pour démontrer que le composé synthétisé par voie enzymatique est l'acide monofluorocitrique:

$$HOOC.CHF.C(OH)(COOH).CH_2.COOH.$$

La meilleure manière de fabriquer l'inhibiteur est de le synthétiser à l'aide de granules de rein dans un milieu phosphate-chlorure de potassium à partir du fumarate et du fluoroacétate. Des essais sur une grande échelle avec le rein de bœuf ayant échoué, nous avons dû utiliser principalement des reins de cobayes ou de lapins et occasionnellement de chiens. Les préparations étaient testées en utilisant des granules obtenus par centrifugation à partir de reins de cobayes, la propriété d'une fraction supposée fluorocitrate d'arrêter la consommation d'acide citrique pendant 30 minutes à 38°C constituant une base de comparaison pour l'isolement. Les reins d'un lapin fournissent environ 1 mg de fluorocitrate qui doit être séparé de quantités beaucoup plus grandes d'acide citrique et de phosphates. Nous avons tâtonné longtemps faute d'avoir reconnu combien faible était la quantité de composé fluoré qui provoquait l'inhibition. Finalement, en découvrant d'abord que l'inhibiteur requis est plus acide que les acides phosphorique et citrique et qu'il précipite donc à un *p*H plus bas avec les sels de plomb et ensuite qu'il faut pour le retirer de la colonne de résine amberlite (IRA 400) un acide plus fort que pour déplacer l'acide citrique ou

les dernières traces d'acide phosphorique, nous sommes parvenus à séparer l'acide fluorocitrique en petite quantité (7 mg) sous forme d'un composé cristallin très hygroscopique (figure 6) [12, 13].

Nous avons démontré la présence d'un composé CF par la spectrométrie dans l'infra-rouge et estimé spectrochimiquement la quantité de fluor dans les bandes spéciales au F, soit respectivement 7128 Å et 7200 Å [14]. Cette dernière méthode est nouvelle et très puissante, non seulement elle confirme la présence du fluor mais elle est capable d'en mesurer des quantités de quelques µg seulement. Enfin nous avons pu prouver que ce composé est un citrate (et non un isocitrate) en comparant son spectre à celui de l'acide fluorocitrique obtenu par synthèse par Rivett [15].

On verra sur la figure 8 qu'il n'y a vraisemblablement que deux enzymes qui entrent en action à l'étape acide tricarboxylique: l'aconitase et la déshydrogénase isocitrique. La dernière provoque la réduction du composé en C_6, acide isocitrique, en un composé en C_5, l'acide α-cétoglutarique, et elle n'est pas affectée par l'acide fluorocitrique [12]. Ceci réduit le problème à celui du comportement de l'aconitase. C'est un outil désigné pour cette étape du métabolisme car son action qui change la position du radical OH prépare la voie à la décarboxylation ultérieure du composé α-cétonique. L'instabilité de cette enzyme constituait jusqu'à une date récente un obstacle à son étude, mais tirant avantage de la découverte faite en Suède que l'acide citrique peut le stabiliser et de celle faite aux USA que le fer ferreux et la cystéine sont nécessaires à sa pleine activité [16], on a pu récemment le purifier dans mon laboratoire [17], et en quelque sorte le domestiquer, si bien que les préparations purifiées restent stables au froid pendant des mois. Avec cette enzyme isolée et soluble, on a pu établir que l'acide fluorocitrique naturel est un inhibiteur [18], confirmant ainsi nos indications préliminaires [19]. Ceci peut rendre compte de l'inhibition observée, mais comme il arrive souvent dans la recherche, il y a quelques résultats accessoires imparfaitement compris.

Les préparations de granules de rein utilisées pour tester l'inhibiteur sont 10 à 20 fois plus sensibles à l'action de l'acide fluorocitrique que l'aconitase soluble. Ceci conduit à rechercher une explication dans la constitution de ces granules; des recherches récentes (commencées par Bensley et continuées par Claude, Hogeboom, Schneider et d'autres) ont mis en évidence que les préparations de granules obtenues de cette manière sont en fait des préparations de mitochondries arrachées aux cellules des tissus. Ces mitochondries (peut-être longues de 2 µ et larges de 0,5 µ) sont évidemment le siège de l'activité des enzymes oxydant le pyruvate, parmi lesquels les enzymes du cycle de l'acide tricarboxylique. On a même fait récemment des expériences à l'Institut Rockefeller aboutissant à des photographies au microscope électronique qui révèlent une structure assez hautement organisée des mitochondries (figure 4). Dans la cellule, les enzymes en question sont donc enfermées dans des sacs mitochondriaux. Nous avons affaire dans les préparations de granules de rein à ces sacs d'enzymes, probablement à structure organisée, et en tout cas possédant une barrière de perméabilité qui les sépare du milieu où ils sont en suspension. D'une manière inconnue, ces facteurs sont suffisants pour amplifier les effets observés du fluorocitrate sur l'aconitase, à l'intérieur de la mitochondrie.

La question suivante est de savoir si en fait le fluorocitrate peut être rendu responsable de l'effet léthal du fluoroacétate. Les doses mortelles pour différents animaux sont très variables. Une dose de 0,06 mg/kg tue un chien tandis que le crapaud supporte des doses de 500 mg/kg. Entre ces deux extrêmes se situent les doses mortelles pour les autres animaux, par exemple, le lapin est empoisonné aux environs de 0,2 mg/kg tandis que le rat demande une dose de 5 mg/kg [20]. Ces différences singulières sont probablement en rapport avec des pouvoirs différents d'activation de l'acétate, ce qui n'est pas encore prouvé. Le singe nécessite une dose plutôt forte, supérieure à 15 mg/kg. Il semble que l'homme soit relativement réfractaire; ceci a été montré par E. D. Adrian. Il existe deux ordres de symptômes que l'on retrouve à des degrés variés chez les différents animaux. Certains, comme le chien, montrent principalement des symptômes affectant le système nerveux, d'autres, comme le lapin, ont surtout des

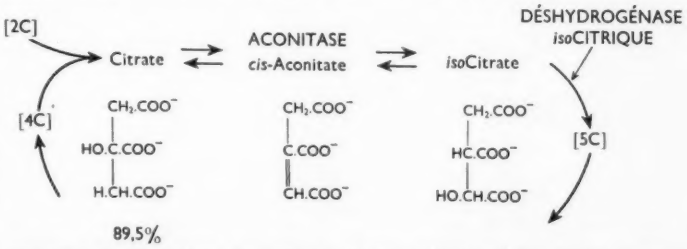


FIGURE 8 – *Réactions du cycle de l'acide tricarboxylique effectuées par l'aconitase et la déshydrogenase isocitrique* [12].

réactions cardiaques, par exemple la fibrillation. Le rat manifeste les deux types de symptômes à des degrés variables. Après administration d'une dose léthale, il existe ordinairement une période de latence d'environ 20 à 25 minutes. Puis l'animal paraît s'énerver et tombe peu après en convulsion tétanique rigide tellement accentuée qu'il est parfois possible de le ramasser par la queue complètement raide. Ordinairement après une ou deux convulsions de ce genre l'animal meurt. On a pu récemment montrer que le fluorocitrate est bien l'agent toxique en l'injectant, sous éther, dans le crâne du pigeon. Après une injection de 30 µg environ de fluorocitrate préparé enzymatiquement l'animal se remet de l'anesthésie et reste normal pendant 10 minutes environ, puis il devient agité et finalement manifeste des convulsions qui présentent certaines ressemblances avec celles que provoque la déficience en thiamine, bien qu'habituellement il y ait davantage de mouvements d'ailes (figure 5). La crise tue rapidement l'animal. Il suffit d'une quantité aussi petite que 11 µg de fluoro*citrate* pour amener le pigeon dans un tel état. Par contre, une injection intracrânienne de fluoro*acétate* ne donne pas de convulsions du tout. Ce fait est en accord avec des preuves indirectes que le tissu cérébral ne synthétise pas le fluoro*citrate* à partir du fluoro*acétate*, et suggère que les convulsions qui se produisent après les injections péritonéales de fluoro*acétate* sont dues à la pénétration dans le cerveau de fluoro*citrate* synthétisé autre part. Puisque le fluoro*citrate* peut induire ces crises, je considère comme définitivement prouvé que, dans l'empoisonnement au fluoroacétate, il se fait une synthèse léthale sous l'action d'enzymes appartenant aux tissus eux-mêmes.

Les recherches ont donc démontré deux choses. D'abord, le cycle de l'acide citrique doit être une réalité *in vivo* et ensuite, bien que l'empoisonnement étudié nous ait apparu au départ comme une exception à la règle générale qui veut que les substances toxiques empoisonnent les enzymes intracellulaires, nous l'avons maintenant fait rentrer dans cette règle. Nous avons laissé de côté plusieurs questions intéressantes. On peut se demander, d'abord, quel est le mécanisme d'apparition de ces convulsions et s'il existe une chance de pouvoir revenir en arrière [21]. Ensuite, en supposant que nous ne puissions pas revenir en arrière, peut-on espérer protéger les animaux en arrêtant la synthèse de fluorocitrate d'une manière quelconque et prévenir ainsi la toxicité? Un troisième point qui découle du précédent: y aurait-il d'autres applications médicales possibles? Enfin, tous ces points établis, il se pose encore la question de savoir s'il existe d'autres exemples de synthèse léthale de ce type.

Nous traiterons ces questions dans l'ordre. En réfléchissant à ce qui peut provoquer les convulsions, deux idées se présentent immédiatement, la première étant que l'arrêt de l'oxydation du pyruvate au stade acide citrique doit diminuer dans une large mesure la fourniture d'énergie. Dans d'autres exemples d'arrêt de l'oxydation du pyruvate dans le cerveau du pigeon il apparaît des symptômes assez semblables, par exemple, dans la déficience en thiamine et l'intoxication arsenicale; de plus, une diminution du taux de sucre dans le sang sous l'action de l'insuline provoque aussi des convulsions. Dans tous ces cas, il y a interruption de la fourniture d'énergie, ce qui est apparemment suffisant pour causer le mauvais fonctionnement de certaines parties du cerveau qui se traduit par les symptômes observés. Dans le cas de la crise provoquée par le fluorocitrate, il s'introduit secondairement un facteur possible de complication. On peut raisonnablement penser que l'augmentation du taux de citrate peut affecter par combinaison la concentration du tissu en calcium. On sait depuis longtemps qu'une modification de la concentration en calcium du liquide qui baigne les nerfs peut induire un état hyperexcitable; ainsi, Hastings et ses collègues [22] ont montré

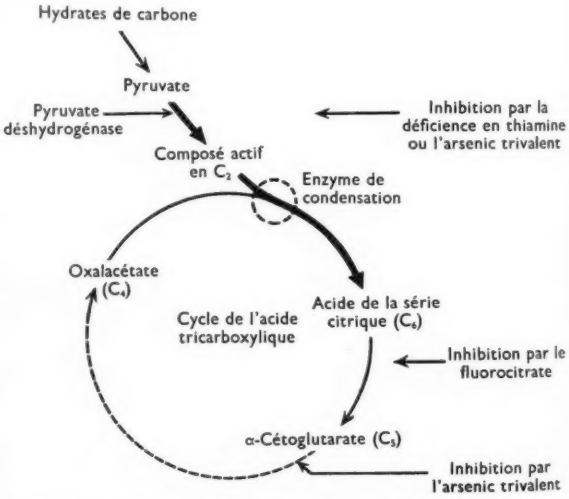


FIGURE 9 – *Représentation schématique du déroulement de l'oxydation du pyruvate par le système pyruvate-oxydase, montrant les étapes où la déficience en vitamine B_1 (thiamine), l'arsenic trivalent et le fluorocitrate interrompent respectivement l'oxydation. Tous ces toxiques provoquent des convulsions.* (Brit. med. Bull., 9, 116, 1953.)

qu'une diminution de la concentration en calcium du liquide céphalorachidien suffit pour provoquer des convulsions chez le chien, convulsions que l'on peut arrêter immédiatement en faisant remonter le taux de calcium, abaissé par l'injection de citrate. Il existe une différence dans la localisation de l'accumulation de l'acide citrique lors de l'empoisonnement au fluorocitrate; en effet, elle se produit ici à l'intérieur des cellules et non dans le milieu qui les baigne. Un auteur considère que les quantités de Ca^{++} à l'intérieur des cellules sont nulles ou négligeables [23]. Quelques expériences portant sur des pigeons et des lapins nous ont amenés à la conclusion qu'il est impossible de faire disparaître les crises par injection de calcium [24]. On ne possède donc pas jusqu'ici de preuve expérimentale permettant de penser que ces convulsions soient dues à une action sur l'équilibre des ions inorganiques. On a trouvé de plus qu'il n'y a pas de relation directe entre l'accumulation d'acide citrique et l'état convulsif, ce qui serait contraire aux principes physiologiques. Enfin, chez un animal au moins, le crapaud cornu, il peut se produire dans le cœur de fortes accumulations de citrate sans trouble fonctionnel apparent [25], faits qui sont difficiles à interpréter. Ils peuvent cependant signifier simplement que le calcium injecté dans le liquide céphalorachidien ne franchit pas la barrière qu'il faudrait forcer pour atteindre le lieu empoisonné par le fluorocitrate. Ce que l'on peut établir définitivement c'est que l'action du fluorocitrate sur l'aconitase induit une lésion biochimique qui conduit les neurones sur le chemin de l'hyperexcitabilité.

En ce qui concerne les chances de faire revenir en arrière les symptômes et donc de guérir l'animal, ce qui était un des objectifs des recherches, ni nous ni d'autres auteurs n'ont obtenu de succès en injectant des corps du cycle de l'acide tricarboxylique. On pouvait s'attendre à ce que certains de ces acides déplacent le fluorocitrate, et l'on ne sait pas si cet insuccès est dû à la difficulté de pénétration au point actif mais pour le moment cette voie d'accès a fait faillite. On a dû recourir à la protection plutôt qu'à un traitement curatif. Après les premiers travaux sur l'acétate, on a fait des essais en vue de réduire la gravité du mal soit avec l'acétate soit par l'injection de substances en C_2 comme l'alcool. Ces substances ont eu peu de succès sauf dans un cas: Chenoweth et ses collaborateurs [26] ont trouvé que l'ester monoacétique du glycérol injecté peu après une dose léthale de fluoroacétate empêche la mort. Ils croient que cette action est due à la présence à l'intérieur de la cellule d'un résidu C_2 introduit par le glycérol servant de transporteur. Une explication quelque peu analogue est fournie par Gitter, Blank et Bergmann [27] qui ont utilisé l'acétamide comme protection avec un succès similaire.

Ces expériences suggèrent qu'il doit être possible de déceler le chaînon manquant de la biochimie en montrant que les substances en C_2 arrêtent la formation de fluorocitrate à partir de fluoroacétate *in vitro*; c'est ce qui a été fait dans notre laboratoire; de petites quantités d'acétate empêchent la synthèse de se faire *in vitro* à partir de quantités relativement plus importantes de fluoroacétate.

APPLICATIONS MÉDICALES ET SCIENTIFIQUES POSSIBLES

Les applications médicales et scientifiques possibles des faits que nous venons de décrire se centrent autour de l'intervention dans le métabolisme du pyruvate en général et en particulier au stade aconitase, avec comme indication l'augmentation de la concentration en citrate (figure 9). On peut noter que l'augmentation du taux d'acide citrique pourrait avoir une application médico-légale, en fournissant une preuve non-symptomatique permettant de confirmer des soupçons d'empoisonnement au fluoroacétate. Excepté la déficience en thiamine et l'empoisonnement arsenical, le seul autre cas connu à l'heure actuelle d'un agent qui produise une action sur l'oxydation du pyruvate mise en rapport avec des symptômes médicaux objectifs est celui de la sanguinarine, alcaloïde tiré des graines de *Argemone mexicana* et impureté de l'huile de moutarde [28]; il y a de fortes chances qu'elle soit responsable de l'hydropysie épidémique. Au sujet de l'intervention au stade acide citrique nous ne savons encore que peu de chose, mais on peut prédire que les recherches devraient aboutir à des applications cliniques.

Dans le domaine du fluor, on a fait quelque progrès dans mon laboratoire [21] sur la voie de l'isolement des principes actifs d'une autre espèce, *Dichapetalum toxicarium*, aussi appelée «mort aux rats». Cette plante que l'on trouve en Sierra Leone est utilisée par les sorciers et produit la maladie connue sous le nom de «dos brisé» ressemblant étonnamment à une névrite. Nous avons pu montrer qu'une injection d'extrait de graines induit l'accumulation d'acide citrique *in vivo*, et isoler de petites quantités de fluorocitrate, ce qui indique une relation étroite avec les observations sur le principe actif de *Dichapetalum*

cymosum. Dans ce cas, une application médicale directe est possible, puisque les recherches peuvent nous permettre d'élucider la cause biochimique du «dos brisé».

REMARQUES FINALES

En résumé, bien que l'analyse biochimique profonde que nous avons brièvement décrite nous ait indiqué ce que l'on doit faire pour guérir l'empoisonnement, elle nous a aussi montré que c'est là une chose rendue spécialement difficile par la nécessité de pénétrer dans la mitochondrie, sans troubler son organisation. Néanmoins, l'effet protecteur de substances contenant des résidus en C_2 peut maintenant s'expliquer logiquement comme étant dû à l'action sur la synthèse du fluorocitrate. Ces recherches laissent peu de doute sur la réalité de l'étape acide citrique dans le cycle de l'acide tricarboxylique *in vivo*, étape que les travaux de Krebs et de ses collaborateurs ont tant contribué à montrer *in vitro*. Il existe maintenant un nouvel agent permettant d'inhiber les réactions du cycle *in vitro*, en même temps qu'un inhibiteur spécifique de l'aconitase. On dispose aussi d'un autre agent convulsif qui induit une lésion biochimique connue dans son principe et qui peut se révéler un outil précieux pour étudier la cause de certains accès. On a mis de plus en évidence un exemple d'un enzyme «mitochondriale» se comportant différemment de la même enzyme en solution et ceci peut se révéler d'une importance considérable. Les résultats ci-dessus sont dus, à mon avis, de ce type d'analyse biochimique; c'est cette méthode que l'on a utilisée dans les recherches arsenicales et sur la protection contre la lewisite et je crois qu'elle est notre meilleur espoir de faire progresser la cause d'une thérapeutique logique.

La synthèse léthale que nous venons d'étudier se distingue des conversions toxiques telles qu'elles se produisent avec les drogues arsenicales, parce que c'est une partie de l'appareil enzymatique de l'organisme qui se trouve utilisé pour fabriquer une substance toxique; si rien n'était fait au fluoroacétate il serait inoffensif. C'est donc l'opposé des cas bien connus de synthèses protectrices où une molécule potentiellement toxique voit sa toxicité de beaucoup réduite par couplage avec un acide glycuronique ou une substance analogue.

NOTE. L'auteur remercie Sir John Simonsen, le Dr. Galley et le Directeur de la station de Njala qui lui ont fourni les graines de *Dichapetalum toxicarium*. Il veut aussi remercier le Dr. Claude, le Dr. Palade et le *Journal of Histochemistry and Cytochemistry* pour les microphotographies reproduites dans la figure 4.

BIBLIOGRAPHIE

[1] SWARTS, F. *Bull. Acad. Belg. Clas. Sci.*, IIIe sér. **31**, 675, 1896.
[2] MARAIS, J. S. C. *Onderstepoort J. vet. Sci.*, **20**, 67, 1944.
[3] RIMINGTON, C. *Ibid.*, **5**, 81, 1935.
[4] STEYN, D. G. *Vet. Res. Rep. Un. S. Afr.*, **13–14**, 187, 1928.
[5] SAUNDERS, B. C. et STACEY, G. J. *J. chem. Soc.*, 1773, 1948.
[6] LIÉBECQ, C. et PETERS, R. A. *Biochim. biophys. Acta*, **3**, 215, 1949.
[7] SAUNDERS, B. C. *Nature, Lond.*, **160**, 179, 1947.
[8] BARTLETT, G. R. et BARRON, E. S. G. *J. biol. Chem.*, **170**, 67, 1947.
[9] MARTIUS, C. *Liebigs Ann.*, **561**, 227, 1949.
[10] BUFFA, P. et PETERS, R. A. *J. Physiol.*, **110**, 488, 1949.
[11] BARRON, E. S. G. et KALNITSKY, G. *Biochem. J.*, **41**, 346, 1947.
[12] PETERS, R. A. *Proc. roy. Soc.* B., **139**, 143, 1952.
[13] PETERS, R. A., WAKELIN, R. W., BUFFA, P., et THOMAS, L. C. *Ibid.*, **140**, 497, 1953.
[14] GILLIESON, A. H. C. P. et NEWCOMBE, R. A. *Biochem. J.*, **50**, XIV, 1952.
[15] PETERS, R. A., WAKELIN, R. W., RIVETT, D. E. A., et THOMAS, L. C. *Nature, Lond.*, **171**, 1111, 1953.
[16] DICKMAN, S. R. et CLOUTIER, A. A. *Arch. Biochem.*, **25**, 229, 1950.
[17] MORRISON, J. F. *Biochem. J.*, **56**, 99, 1954.
[18] LOTSPEIGH, W. D., PETERS, R. A., et WILSON, T. H. *Biochem. J.*, **51**, 20, 1952.
[19] MORRISON, J. F. et PETERS, R. A. *Biochem. J.*, **56**, 36, 1954.
[20] CHENOWETH, M. B. *Pharmacol. Rev.*, **1**, 383, 1949.
[21] PETERS, R. A. *Brit. med. J.*, II, 1165, 1952.
[22] MULLIN, F. J., HASTINGS, A. B., et LEES, W. M. *Amer. J. Physiol.*, **121**, 719, 1938.
[23] HASTINGS, A. B. Communication personnelle. 1953.
[24] PETERS, R. A., WAKELIN, R. W., et HASTINGS, A. B. *Proc. Int. physiol. Congr.*, Montréal, p. 674, 1953.
[25] BANISTER, J. et FOULKES, E. C. Voir [12].
[26] CHENOWETH, M. B., KANDEL, A., JOHNSON, L. B. et BENNETT, D. R. *J. Pharmacol.*, **102**, 31, 1951.
[27] GITTER, S., BLANK, I. et BERGMANN, E. D. *Proc. Kon. Neder Akad. Wet.*, **56**, N° 4, (sér. C), 423, 1953.
[28] SARKAR, S. N. *Nature, Lond.*, **162**, 265, 1948.

Chaînes de réactions en respiration végétale

par W. O. JAMES

Tout organisme vivant respire, c'est-à-dire, absorbe de l'oxygène et dégage du gaz carbonique. Toutefois ce phénomène physiologique essentiel et familier consiste en une suite de réactions biochimiques compliquées qui varient selon la nature de l'organisme en cause et ses conditions de vie naturelle. L'auteur résume ici les théories les plus récentes sur cette question, particulièrement en ce qui concerne les végétaux. Quelques considérations sur la fermentation alcoolique, dont le mécanisme s'apparente à celui de la respiration.

L'idée qui a dominé l'étude biochimique de la respiration végétale pendant quelque soixante-dix ans avait d'abord été formulée pour les tissus animaux. Elle dérive de l'observation que beaucoup de tissus, probablement tous les tissus végétaux, continuent à dégager du gaz carbonique quand on leur supprime l'oxygène. Il est clair que des échanges métaboliques liés à une fermentation se poursuivent au moins pour un temps en l'absence totale d'oxygène.

Il ne serait pas exagéré de considérer ces transformations anaérobies, comprenant une oxydoréduction, comme une sorte de respiration de base et l'oxydation supplémentaire, en présence de l'oxygène moléculaire, comme un raffinement qui améliore l'efficacité énergétique de la machine. Il est même possible de regarder ces deux étapes comme la marque d'un progrès évolutif à partir d'une condition primitive de vie dans un monde privé d'air amenant à un niveau rendu possible par l'arrivée de l'oxygène [1].

Il n'y avait en fait rien de nouveau dans l'idée du métabolisme anaérobie, vers 1878, quand Pfeffer fit sa suggestion. Cette période est celle des études de Pasteur sur les levures et du grand intérêt suscité par l'observation de l'accumulation d'alcool dans les tissus [3].

La théorie généralement admise de la formation de l'alcool chez les plantes supérieures a toujours été modelée sur celle de la levure bien que nous connaissions d'autres chaînes de réactions, par exemple chez *Escherichia coli*. On suppose qu'elle suit l'équation $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$, sauf s'il se produit des processus latéraux ou une accumulation d'intermédiaires. Sa vérification quantitative chez les plantes supérieures est plus difficile que chez les levures car le sucre d'origine est un mélange inconnu à l'intérieur des tissus au lieu d'être ajouté au cours de l'expérience. Ce n'est que récemment qu'on a essayé de relier sérieusement les quantités de sucre consommées à celles d'alcool formées, en utilisant les progrès de la microanalyse des sucres. Manquant de tels moyens, les premiers chercheurs, notamment Palladin et Kostychev, ont fait porter leur effort sur les quantités relatives d'alcool et de gaz carbonique produites. La réalisation du rapport 1/1 requis par l'équation, sans connaissance simultanée de la perte en sucre, est très insuffisante pour démontrer la réalité de cette équation. Les produits biologiques connus de la dégradation des sucres, comme l'acide lactique et le glycérol peuvent ne pas troubler le rapport alcool/gaz carbonique. Ils peuvent très bien résulter d'une faible réaction latérale plutôt que du déroulement normal des réactions. Il s'est trouvé, plutôt heureusement d'ailleurs, que la valeur prédite ne fut obtenue que pour une minorité de tissus, parmi lesquels les pois et le riz en germination et les carottes emmagasinées. Les autres résultats montraient tous un excès de la production de gaz carbonique sur celle d'alcool et l'on discute encore beaucoup sur les causes de cet excès [2, 3].

Dès 1903, Nabokich [4] trouve que le rapport alcool/gaz carbonique pour les pois en germination se maintient très près de l'unité; les valeurs de sept expériences séparées varient entre 1,03 et 0,96. Il a pu aussi déterminer la perte de matière solide en pesant les résidus secs. En supposant que la totalité de cette perte était due à la dégradation de l'amidon, il put calculer la consommation d'hexose et la comparer avec le poids d'alcool + gaz carbonique récupéré. La moyenne des récupérations est seulement 2 pour cent plus faible que la moyenne de consommation calculée.

Les tissus de carotte ont été davantage utilisés.

On a obtenu à plusieurs reprises des valeurs proches de l'unité pour les rapports moléculaires des produits et il semble que seuls les sucres simples solubles soient dégradés, au cours de 2 ou 3 jours d'anaérobiose aseptique. Des analyses récentes utilisant la technique de Somogyi ont révélé une perte de sucre calculée en poids d'hexose, à peine supérieure à la récupération d'alcool + gaz carbonique. On a trouvé, en même temps qu'il n'y a guère d'accumulations appréciables d'acétaldéhyde, de glycérol, d'esters phosphoriques, d'acide lactique et d'autres acides carboxyliques [5]. La respiration anaérobie de ce tissu paraît ainsi être voisine d'une simple fermentation alcoolique.

Il est intéressant de constater qu'au moins certains tissus végétaux nous fournissent une série de réactions connue et relativement simple, mais ceci ne peut constituer un tableau complet. On sait que certains tissus consomment d'autres matériaux que les sucres. Les pommes accumulent de l'acide malique dans les premières étapes de leur développement et le consomment régulièrement au cours de la lente maturation du stockage au froid. Fidler [6] a montré que la vitesse de consommation n'est pas altérée par la privation d'oxygène pendant de longues périodes. Le rapport alcool/gaz carbonique varie considérablement, n'excédant jamais l'unité mais pouvant tomber jusqu'à 0,4. L'excès de gaz carbonique pourrait s'expliquer plus ou moins quantitativement en supposant que l'oxydation totale de l'acide malique en gaz carbonique continue en présence de l'azote. Cette hypothèse difficile à admettre n'a d'ailleurs pas encore été vérifiée.

Les études récemment publiées de Barker et El-Saifi [7] sur les pommes de terre illustrent un autre type de variation. La production de gaz carbonique se poursuit sous azote, mais seulement à vitesse réduite. Aucun alcool n'apparaît, sauf si les tubercules sont coupés, découpés en tranches ou endommagés de quelque manière; mais il y a accumulation régulière d'acide lactique. Les sucres libres des pommes de terre se forment continuellement à partir de l'énorme excès d'amidon et l'on ne peut donc comparer la perte de sucre avec la quantité de lactate apparue. Il est, cependant, clair que ceci ne rend compte que d'une partie relativement faible de la respiration anaérobie totale, car l'émission de gaz carbonique continue et des corps solubles dans l'alcool non encore identifiés s'accumulent, atteignant un poids à peu près égal à celui de l'acide lactique. La formation simultanée de gaz carbonique et d'acide lactique sans production d'alcool peut résulter de la dismutation:

$$2CH_3\,CO\,COOH \rightarrow CH_3\,COOH + CO_2 + CH_3\,CHOH\,COOH$$

effectuée par certaines bactéries et que l'on a déjà invoquée pour les tiges de tomates [8]. Lors du transfert des pommes de terre dans l'azote, les productions de gaz carbonique et d'acide lactique montrent des variations opposées. Tandis que la vitesse de formation de l'acide lactique augmente, le dégagement de gaz carbonique diminue et ceci peut servir à montrer que les produits inconnus et le gaz carbonique ne proviennent pas de la réaction ci-dessus, mais d'une autre réaction non-identifiée. Après privation prolongée d'oxygène, ou si les cellules sont lésées mécaniquement, l'empêchement à la formation d'alcool disparaît et l'alcool s'accumule à la place de l'acide lactique. Néanmoins, on ne peut pas assurer que la respiration anaérobie des plantes supérieures est synonyme de fermentation alcoolique. Un essai de calcul de la perte de sucre correspondant à une production observée de gaz carbonique au moyen de l'équation de fermentation serait sujet à des risques évidents et ne peut se justifier pleinement qu'après observation directe du tissu en question. Ces risques ont souvent été courus et l'avenir décidera si ce fut à tort ou à raison.

La respiration végétale ne consomme pas normalement d'autres métabolites que les hydrates de carbone et les acides végétaux, et ceci peut être vrai en l'absence d'oxygène aussi bien qu'en sa présence. Quelques-unes, au moins, des variations de la respiration anaérobie, la formation de lactate en particulier, sont étroitement liées à la fermentation alcoolique et on peut les considérer comme des déviations d'une chaîne de réactions commune. Autant qu'il s'agisse de la dégradation des hydrates de carbone, et il est presque certain qu'elle constitue le processus principal, il semble y avoir une concordance remarquable de mécanisme entre les réactions des organismes de toutes sortes. Cependant, les produits finaux peuvent différer par suite de réactions latérales ou postérieures, mais l'attaque initiale appartient à un type commun caractérisé par la catalyse phosphorique. Les détails de cette chaîne complexe de réactions étudiés pour la levure et le muscle sont maintenant trop bien connus pour qu'il soit nécessaire de les décrire à nouveau; la figure 1 en fournit un tableau. On peut y reconnaître deux étapes, d'abord la phosphorylation conduisant à la synthèse d'un hexose-(fructofuranose-)1,6

diphosphorique et ensuite la glycolyse aboutissant à l'acide pyruvique. L'hydrate de carbone phosphorylé peut varier; c'est habituellement soit l'amidon soit le saccharose pour les plantes supérieures, plus rarement des hémicelluloses, des fructosanes ou du raffinose; certains tissus peuvent même utiliser des glucosides ou des lipides. La capacité d'utilisation des champignons saprophytes peut même être plus étendue; bien que la levure utilise habituellement le glucose elle peut aussi attaquer d'autres hydrates de carbone, et parmi les bactéries il serait difficile de tracer des limites. Quelle que soit la source des molécules d'hexose, le produit de la phosphorylation anaérobie est probablement toujours un hexose diphosphate. On a pu maintenant identifier chez les végétaux toutes les réactions indiquées sur la figure 2.

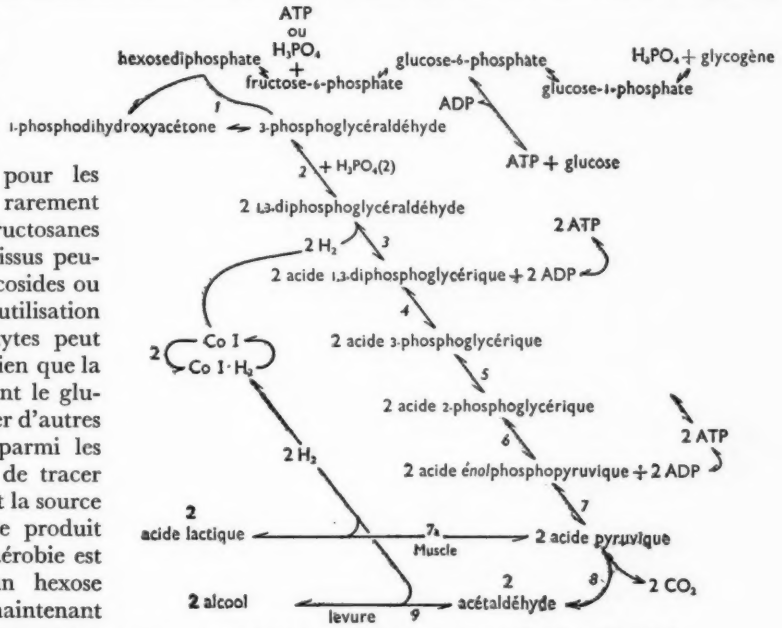


FIGURE 1 – *Schéma de la glycolyse suivant Embden-Meyerhof.*

Les relations cinétiques à l'intérieur des tissus sains sont telles que l'hexose diphosphate ne peut s'accumuler. Il peut cependant le faire dans les extraits ne contenant pas des cellules intactes et les broyats, surtout si l'on ajoute du sucre et de l'adénosine triphosphorique (ATP). Il paraît raisonnable de penser que la conversion du fructofuranose diphosphorique 1,6 en acide pyruvique est le plus uniforme de tous les processus biologiques. Il existe même des organismes, comme *Trypanosoma evansi* qui produisent de l'acide pyruvique de façon normale, mais ne vont pas plus loin. Cette économie intéressante d'effort métabolique n'est évidemment possible que pour un organisme parasite du sang d'un hôte qui éliminera le pyruvate incommodément réactif. Dans la plupart des organismes normaux les produits dérivés de l'acide pyruvique doivent se faire sur place.

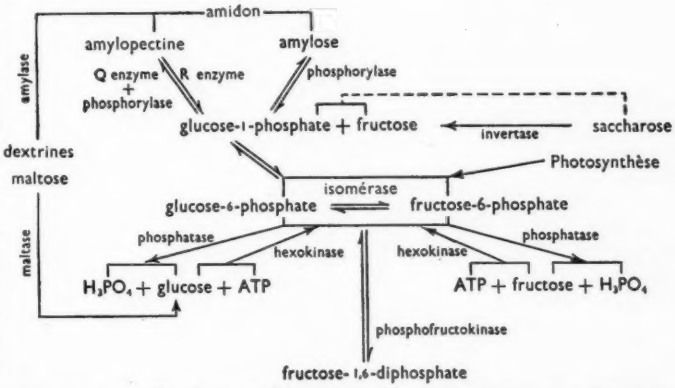


FIGURE 2 – *Réactions conduisant à la formation du fructose diphosphate 1,6 dans les tissus végétaux.*

On a montré, en 1940 [9], la formation d'acide pyruvique dans les tissus d'orge en respiration. Il n'apparaît en quantités isolables qu'après application d'un inhibiteur d'enzyme retardant sa consommation, ce qui suggère que sa formation et son utilisation se déroulent simultanément au cours de la glycolyse normale. On a depuis patiemment accumulé les faits démontrant la réalité de la chaîne de réactions indiquée dans la figure 1 [10]. En 1953, Axelrod et Bandursky [11] ont montré la présence dans la farine de pois d'une phosphoglycérylkinase, enzyme qui catalyse la réaction: acide diphosphoglycérique 1,3 + adénosine diphosphorique ⇌ acide phosphoglycérique 3 + ATP. Ceci leur a permis d'écrire qu'on a maintenant démontré la présence chez les végétaux supérieurs de toutes les enzymes du schéma de glycolyse de Embden-Meyerhof. On a aussi pu

extraire la coenzyme 1 et les adénosines phosphoriques qui sont essentielles. Bien que les structures moléculaires des produits des végétaux supérieurs ne soient pas encore établies, ils paraissent être fonctionnellement interchangeables avec ceux de la levure. On peut encore ajouter, comme résultat d'expériences faites avec des inhibiteurs tels que l'iodacétate, les fluorures, et les acides aromatiques sulfoniques que les réactions paraissent se dérouler dans les tissus végétaux vivants et que le schéma est efficace aussi bien réellement que potentiellement.

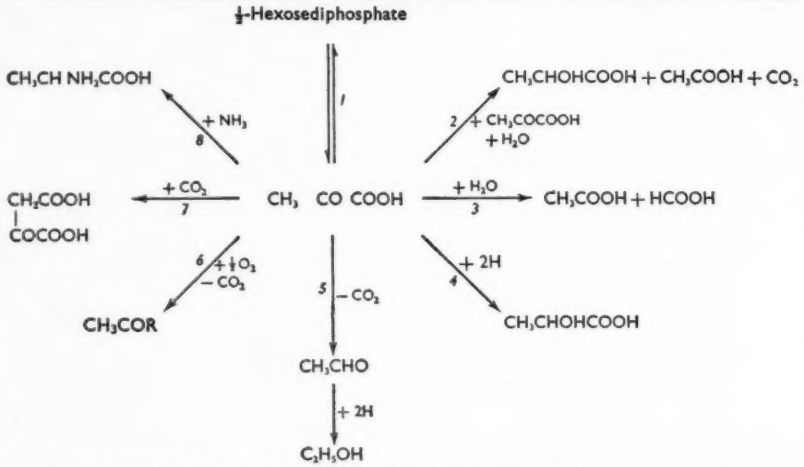


FIGURE 3 – *Réactions de l'acide pyruvique dans les systèmes biologiques. Les réactions* 1, 4, 5 *se produisent chez les plantes en anaérobiose;* 6 *dans la respiration aérobie;* 7 *au cours de la fixation de* CO_2 *par les végétaux dans l'obscurité;* 8 *probablement dans le métabolisme de l'azote.*

La présence d'acide pyruvique pose un problème métabolique comportant beaucoup de solutions possibles; nous en avons indiqué un certain nombre sur la figure 3. La réponse la plus courante pour les végétaux supérieurs en l'absence d'oxygène paraît être la décarboxylation suivie de réduction, conduisant par l'intermédiaire de l'aldéhyde, à l'alcool (5). La suppression ou le freinage de la décarboxylation conduit à la formation d'acide lactique (4). Ce dernier processus qui constitue la réaction type du muscle se produit aussi chez les pommes de terre, avec un retour tout prêt à la formation d'alcool dans le cas de broyage. On sait que l'acide lactique se forme dans d'autres plantes et l'on peut dès maintenant entreprendre l'étude de l'importance du rôle qu'il joue dans leur anaérobiose. D'autres destinées anaérobies de l'acide pyruvique que présentent certaines fermentations bactériennes [3] n'ont pas encore été observées chez les végétaux supérieurs.

L'effet de l'oxygène sur la chaîne de réactions de la glycolyse est complexe et partiellement expliqué seulement. Il existe deux types principaux de réponse lors du transfert d'une atmosphère d'azote dans l'air, qui sont schématiquement résumés sur la figure 4. La ligne en trait plein représente la vitesse de dégagement du gaz carbonique émis par des carottes gardées sous azote. Au retour à l'air elle montre un réajustement direct à la vitesse originelle. Les pommes de terre, par contre, manifestent une augmentation massive de la production de gaz carbonique qui ne s'établit à nouveau à la ligne normale pour l'air qu'après production d'une grande quantité supplémentaire de gaz carbonique (figure 4, trait discontinu). Comme on l'a dit plus haut les carottes sous azote accumulent seulement de l'alcool qu'elles sont ensuite incapables d'oxyder et qui persiste dans les tissus même à l'air. Au contraire, dans le cas des pommes de terre l'acide lactique formé est rapidement oxydé lors du retour de l'oxygène; pendant de temps l'acide pyruvique et les autres acides végétaux s'accumulent à une concentration plus forte que la normale et leur oxydation totale graduelle fournit le gaz carbonique supplémentaire. La différence de réponse ne dépend pas du produit de réduction formé, ainsi certains tissus capables d'oxyder l'alcool doivent probablement montrer un effet post-azote comparable à celui des pommes de terre.

L'incapacité de certains tissus à oxyder l'alcool avait d'abord suggéré que l'oxydation devait intervenir aux étapes précoces de la glycolyse. On n'a jamais pu montrer d'oxydation directe des sucres en acides en C_6 chez les végétaux supérieurs et ce type d'oxydation bien connu chez les moisissures doit être exceptionnel même à l'intérieur de ce groupe. Un grand nombre de faits physiologiques et biochimiques conduisent à penser que l'oxydation modifie la glycolyse plutôt qu'elle ne la remplace en oxydant directement les sucres. L'agent oxydant presque invariable des produits de la glycolyse est la coenzyme 1

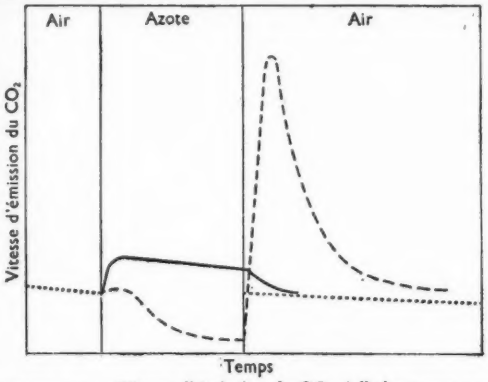


FIGURE 4 – *Vitesse d'émission du CO_2 à l'air et sous azote. . . . . vitesse ajustée dans l'air; ——— carottes ramenées à l'air après séjour dans l'azote; - - - - - pommes de terre ramenées à l'air après séjour dans l'azote.*

(diphosphopyridinenucléotide) remplacée parfois par la coenzyme II (triphosphopyridinenucléotide). Les réactions sont catalysées par des déshydrogénases hautement spécifiques vis-à-vis des donneurs d'hydrogène dont on a tiré leur nom et absolument spécifiques vis-à-vis de l'accepteur. Dans certains tissus végétaux, l'hydrogène peut passer du triosephosphate soit à la coenzyme I soit à la coenzyme II mais les deux réactions sont catalysées par des déshydrogénases distinctes [12]. Les produits de la glycolyse vraisemblablement oxydés par la coenzyme I sont indiqués dans la figure 5. L'oxydation du triosephosphate se produit en anaérobiose, les quantités catalytiques de coenzyme I présentes étant réoxydées par passage de l'hydrogène accepté à l'acétaldéhyde ou à l'acide pyruvique. Si l'oxygène est présent, il devient l'accepteur d'hydrogène préférentiel et il y a diminution de la production d'alcool ou d'acide lactique, et suppression totale au-dessus de 5% d'oxygène environ. Les déshydrogénases alcooliques et lactiques catalysent leur réduction anaérobie; il est douteux que dans les tissus sains elles aient jamais l'occasion de catalyser les réactions inverses, excepté temporairement après un passage préalable sous azote. L'aiguillage du transfert d'hydrogène ou plus exactement du flux d'électrons vers l'oxygène ne change pas le produit d'oxydation du triosephosphate et la chaîne de réactions se poursuit inaltérée, au moins jusqu'à l'acide pyruvique.

Le destin aérobie de l'acide pyruvique et de l'acétaldéhyde a posé l'un des problèmes les plus difficiles du métabolisme végétal. La solution actuellement en faveur consiste à supposer que l'acide pyruvique est décarboxylé oxydativement avec formation de groupes acétyl au lieu d'acétaldéhyde. La condensation des acétyl avec l'acide oxalacétique commence le cycle de Krebs au terme duquel un acétyl se trouve totalement oxydé et l'acide oxalacétique régénéré (figure 6). Récemment, on a pu isoler de tissus végétaux par centrifugation des particules d'environ 1 μ de diamètre qui sont peut-être les mitochondries des cytologistes. Ces particules catalysent vigoureusement l'oxydation de l'acide pyruvique et l'on a pu accumuler des preuves convaincantes, par des techniques variées, qu'elle se réalise suivant le cycle de Krebs [13]. Par exemple, en incubant les particules avec de l'acide pyruvique à radical carbonyl marqué au ^{14}C, $CH_3.^{14}CO.COOH$, et en ajoutant comme piège un autre acide du cycle, ce dernier devient rapidement marqué aussi [14]. Il est probable que certaines au moins des enzymes nécessaires n'existent que dans les particules et que sans elles le cycle ne pourrait s'effectuer dans le protoplasme.

On possède maintenant de bonnes preuves démontrant que le cycle opère réellement dans certains tissus végétaux et se déroule assez rapidement pour rendre compte de leur respiration. L'attrait de cette hypothèse est tel qu'il n'est pas aisé de formuler une appréciation réellement objective. Non seulement elle permet d'expliquer une situation respiratoire qui serait autrement embarrassante, mais de plus rend compte de la présence de beaucoup d'acides végétaux et, chose peut-être encore plus intéressante, forme un lien logique entre les métabolismes des hydrates de carbone et des protéines en fournissant les acides α-cétoniques les plus favorables pour l'amination.

La plupart des preuves obtenues ne visent, strictement parlant, que la possibilité de réalisation

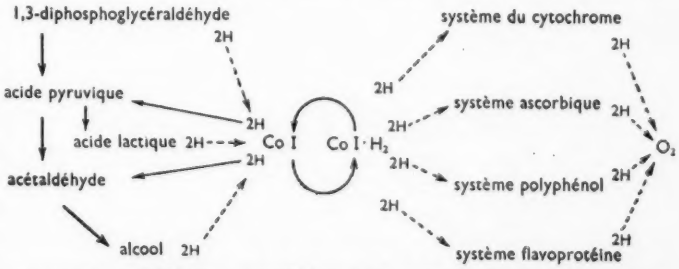


FIGURE 5 – *Réduction et oxydation de la coenzyme I. Les flèches noires en traits fins indiquent les transferts anaérobies d'hydrogène, les flèches en traits interrompus indiquent les transferts aérobies.*

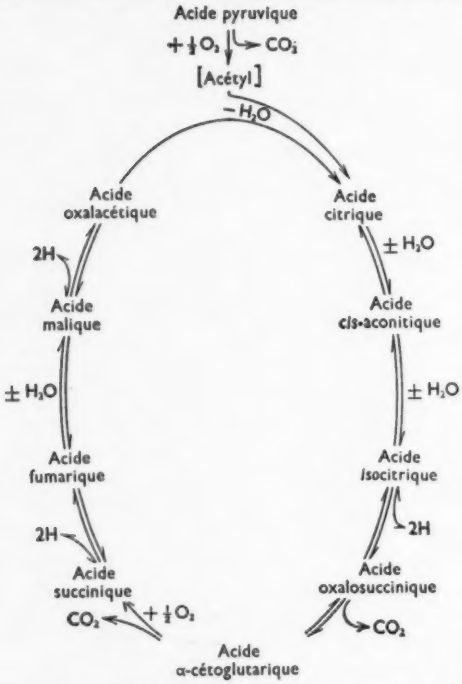


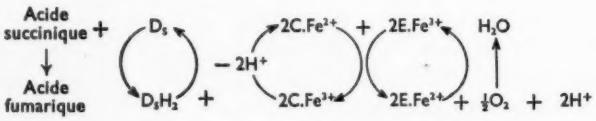
FIGURE 6 – *Principales réactions de l'oxydation de l'acide pyruvique suivant le cycle de Krebs.*

des réactions et ne donnent aucune indication permettant d'affirmer que leur vitesse soit suffisante pour constituer une voie importante de la respiration. Ces réactions peuvent avoir une grande importance métabolique même si elles sont trop lentes pour catalyser la respiration et, suivant Krebs [15], c'est ce qui se produit chez la levure. Chez les plantes supérieures, il existe un dilemme, non-résolu au moment où j'écris, qui peut mener à la même conclusion pour certains tissus. Hackett et Simon [13] ont isolé du spadice d'*Arum* une préparation de particules qui oxyde vigoureusement l'acide pyruvique apparemment suivant le cycle de Krebs; pourtant la respiration de ce tissu présente des caractéristiques qui rendent très difficile de penser qu'elle soit catalysée par ce système [16].

Parmi les tissus de végétaux supérieurs que l'on peut citer comme utilisant le cycle de Krebs en tant que mécanisme respiratoire se trouvent les feuilles d'épinard [17] et les embryons d'orge en germination [18]. Dans ce dernier cas, l'addition d'acides succinique, fumarique et α-cétoglutarique accélère la respiration surtout si l'on ajoute en même temps de l'acide pyruvique après environ 20 heures d'inanition préalable. A *p*H bas, l'acide malonique est un inhibiteur et l'addition postérieure d'acide fumarique rétablit largement la consommation d'oxygène. L'acide fluoroacétique est aussi un inhibiteur puissant qui provoque l'accumulation d'acide citrique dans les tissus en bloquant les stades initiaux du cycle, comme Peters l'a mis en évidence sur des préparations animales. Le dipyridyl 2,2′ inhibe aussi fortement la respiration de ces tissus; il n'agit pas sur les étapes anaérobies, ni sur les enzymes d'oxydation, mais doit inhiber l'aconitase qui catalyse l'équilibre entre les acides citrique, *cis*-aconitique et *iso*citrique dans le cycle. On a montré sur les feuilles d'épinard que l'empoisonnement par l'acide malonique conduit à l'accumulation d'acide succinique [17]. La respiration des tissus, dans tous ces cas, étant profondément diminuée, il est raisonnable de penser que le cycle de réactions est ici un agent effectif de la respiration.

Le transfert d'hydrogène à partir des acides du cycle est plus variable dans sa direction que celui qui se produit à partir des donneurs glycolytiques. La déshydrogénase malique transporte l'hydrogène à la coenzyme I; mais la déshydrogénase *iso*citrique préfère la coenzyme II et la déshydrogénase succinique utilise le cytochrome. Ces trois corps ne se trouvent qu'en quantités catalytiques et l'oxydation continue demande leur régénération par transfert d'électrons à l'oxygène atmosphérique. On sait que les 4 systèmes rédox de la figure 5 existent chez les végétaux et ils semblent capables de catalyser ces transferts; en fait, on a pu les utiliser pour oxyder les coenzymes réduites après extraction.

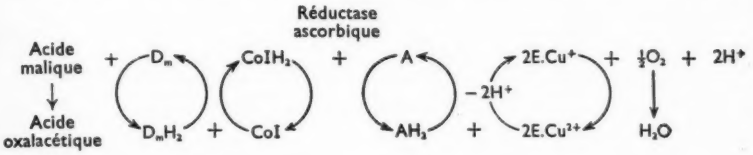
La chaîne d'oxydation la plus courte, mais aussi celle pour laquelle on possède le plus de preuves qu'elle agisse chez les végétaux, catalyse l'oxydation de l'acide succinique en acide fumarique par le système du cytochrome qui élimine apparemment les coenzymes. On peut la représenter comme suit:



en écrivant D_s pour la déshydrogénase succinique $C.Fe^{2+}$ pour le cytochrome réduit et $E.Fe^{2+}$ pour la cytochrome-oxydase réduite.

L'oxydation de l'acide malique par la coenzyme I et celle de l'acide *iso*citrique par la

coenzyme II introduit une enzyme de plus, la cytochromeréductase qui catalyse le transfert d'électrons de la coenzyme au cytochrome. On a extrait des plantes des chaînes d'oxydation similaires et on a pu les assembler *in vitro* en utilisant l'acide ascorbique et son oxydase, ou un polyphénol et la polyphénol-oxydase. L'oxydation de l'acide malique par le système ascorbique peut s'écrire:



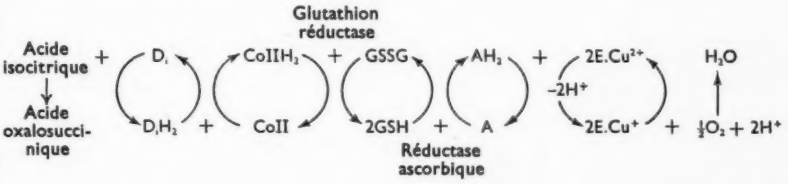
en écrivant l'acide ascorbique AH_2 et l'oxydase ascorbique réduite $E.Cu^+$.

La possibilité de reconstruire ces systèmes *in vitro* ne prouve pas nécessairement leur activité à l'intérieur du tissu. Suivant nos connaissances actuelles, la chaîne rédox la plus importante en respiration végétale est le système du cytochrome. De nombreux chercheurs ont apporté des preuves convaincantes de son activité dans les germinations et dans certains autres tissus dont il catalyse probablement au moins les quatre cinquièmes de la consommation d'oxygène respiratoire. Cette conclusion repose principalement sur le fait qu'on peut extraire le système de tels tissus, qu'on peut isoler les bandes caractéristiques d'absorption correspondantes aux conditions rédox imposées au tissu et que le cyanure dilué inhibe profondément la respiration. De plus, et ceci est plus concluant, la respiration subit une inhibition par l'oxyde de carbone levée par la lumière visible de courte longueur d'onde.

Nos connaissances actuelles sont cependant trop pauvres et il serait téméraire d'affirmer que ces déductions s'appliquent à tous les tissus végétaux, d'autant que certains tissus déjà examinés paraissent fournir des exceptions. A l'heure actuelle, on ne possède aucune preuve sérieuse qu'un tissu végétal utilise le système polyphénol dans sa respiration normale. Les nombreuses affirmations formulées un moment en sa faveur reposaient sur des faits qui se sont révélés depuis insuffisants. Cependant, les systèmes de la flavoprotéine et de l'acide ascorbique peuvent agir.

Le spadice stérile de certaines inflorescences du type *Arum* est connu pour sa respiration rapide dégageant beaucoup de chaleur et augmentant la température autour des fleurs enfermées dans la spathe. C'est là un tissu très exceptionnel et l'étude de sa respiration a conduit à des résultats inhabituels. La respiration très rapide n'est pas inhibée par le cyanure, l'azide, l'oxyde de carbone ou l'acide malonique; ce qui revient à dire que tous les inhibiteurs auxquels la cytochrome-oxydase et la déshydrogénase succinique sont particulièrement sensibles se montrent inactifs. On n'a pu en extraire aucune cytochrome-oxydase et il semble que les autres enzymes métalliques, polyphénol-oxydase et oxydase ascorbique manquent aussi. Mais on a obtenu une préparation brute de flavoprotéine autoxydable [16], bien que les essais de purification n'aient pas encore abouti. L'activité des homogénéisats augmente beaucoup par addition de riboflavine et la respiration des tissus est remarquablement lente à l'égard de l'oxygène, il est donc probable que le rôle de l'oxydase terminale est ici joué par une enzyme flavoprotéinique non-métallique.

De nombreuses expériences poursuivies à Oxford indiquent que les méristèmes des jeunes racines d'orge cessent à un certain moment de produire le cytochrome que l'on trouve dans l'embryon. L'inhibition par le cyanure persiste, mais tous les autres critères de l'activité de la cytochrome-oxydase disparaissent après les premiers jours de la germination, et à leur place il apparaît une susceptibilité marquée au «diéca» (diéthyldithiocarbamate de sodium). Les faits connus sont plus faciles à expliquer si l'on suppose que les oxydations respiratoires s'effectuent à ce stade par le système ascorbique. Il oxyde l'acide malique par l'intermédiaire de la coenzyme I et des résultats récents [19] indiquent que l'acide *iso*citrique dont la déshydrogénase réclame la coenzyme II peut s'oxyder par l'intermédiaire du glutathion (GSH):



Jusqu'ici on a toujours lié le système ascorbique à l'oxydation de l'acide succinique et on ne sait s'il peut accomplir en entier le cycle de Krebs.

Des expériences connexes sur le blé et le riz indiquent la fidélité au système du cytochrome, et la remarquable dérivation des jeunes racines d'orge bien que maintenant une vitesse uniforme de respiration, apparaît caractéristique de l'orge. Le mécanisme respiratoire des tissus végétaux adultes est peu connu.

Les oxydations de la respiration végétale, comme celles des tissus animaux favorisent la phosphorylation de l'adénosine diphosphate (ADP) en adénosine triphosphate (ATP) entraînant une rétention d'énergie transférable. Les «mitochondries» isolées accomplissent cette réaction pendant l'oxydation de l'acide pyruvique. Par suite de la présence d'enzymes hydrolysantes actives on n'a pas pu encore déterminer la quantité totale de phosphate estérifié. Elle dépasse, et peut-être largement, une molécule de phosphate par atome d'oxygène consommé, soit douze ou plus par molécule d'hexose, à comparer avec un gain net de deux ou trois pendant l'anaérobiose. La glycolyse fournit assez d'ATP par la déphosphorylation de l'acide diphospho-1,3 glycérique et de l'acide *énol*phosphopyruvique pour donner de l'hexose fraîchement phosphorylé et maintenir le cycle (figure 7). Le gain net d'ATP pouvant servir à d'autres besoins de la cellule est petit et il est notoire que la croissance et les synthèses, ainsi que toutes les activités les plus énergétiques de la cellule, s'arrêtent en l'absence d'oxygène, et que même le maintien du système devient rapidement précaire. Quand l'oxygène remplace l'acide pyruvique ou l'acétaldéhyde comme accepteur d'électrons, l'oxydation de l'acide pyruvique et de ses dérivés augmente fortement la quantité d'ATP formée pour une même consommation

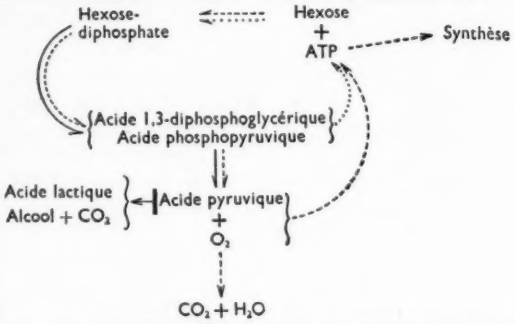


FIGURE 7 – *Effet de l'oxygène sur le cycle de phosphorylation. Processus anaérobies indiqués par des lignes en traits pleins ou pointillés, aérobies par des lignes en traits interrompus. Les lignes en traits pointillés indiquent que le processus est plus lent que son équivalent aérobie.*

d'hexose. La proportion requise pour continuer les phosphorylations de glycolyse se réduit et l'excès d'ATP devient suffisant pour mettre en route un grand nombre de synthèses que l'on sait dépendre de son énergie, parmi lesquelles les amidations et la construction des liaisons peptidiques formant les premiers chaînons des protéines, et peut-être même l'ensemble des synthèses de croissance.

Comparant ce que l'on sait de la respiration végétale avec les processus correspondants des autres types d'organismes on ne peut manquer d'être impressionné par l'unité fondamentale des processus biochimiques. Presque sans exception, les hydrates de carbone sont phosphorylés, le fructofuranose diphosphate 1,6 scindé en acide pyruvique et cet acide pyruvique totalement ou partiellement dégradé en gaz carbonique.

BIBLIOGRAPHIE

[1] OPARIN, A. «The Origin of Life» (2ème éd., traduction anglaise de S. Morgulis). Dover Publications, New York. 1953.

[2] PHILLIPS, J. W. *Amer. J. Bot.*, **34**, 62, 1947.

[3] THEWLIS, B. H. *New Phytol.*, **51**, 263, 1952.

[4] NABOKICH, A. J. *Ber. dtsch. bot. Ges.*, **21**, 398, 1903.

[5] JAMES, W. O., RITCHIE, A. F. et THEWLIS, B. H. Inédit.

[6] FIDLER, J. C. *Ann. Bot., Lond.*, **12**, 421, 1948; *J. exp. Bot.*, **2**, 41, 1951.

[7] BARKER, J. et EL-SAIFI, A. S. *Proc. Roy. Soc.* B, **140**, 362, 385, 1952.

[8] LINK, G. K. K., KLEIN, R. M. et BARRON, E. S. G. *J. exp. Bot.*, **3**, 216, 1952.

[9] JAMES, G. M. et JAMES, W. O. *New Phytol.*, **39**, 266, 1940.

[10] JAMES, W. O. «Plant Respiration». Clarendon Press, Oxford, 1953.

[11] AXELROD, B. et BANDURSKI, R. S. *J. biol. Chem.*, **204**, 939, 1953.

[12] GIBBS, M. *Nature, Lond.*, **170**, 164, 1952.

[13] STAFFORD, H. A. *Physiol. Plant.*, **4**, 696, 1951.
MILLERD, A., BONNER, J., AXELROD, B. et BANDURSKI, R. S. *Proc. nat. Acad. Sci., Wash.*, **37**, 855, 1951.
DAVIES, D. D. *J. exp. Bot.*, **4**, 173, 1953.
HACKETT, D. P. et SIMON, E. W. *Nature, Lond.*, **173**, 162, 1954.

[14] BRUMMOND, D. O. Cité d'après MILLERD, A. et BONNER, J. *J. Histochem. Cytochem.*, **1**, 254, 1953.

[15] KREBS, H. A., GURWIN, S. et EGGLESTON, L. V. *Biochem. J.*, **51**, 614, 1952.

[16] JAMES, W. O. et BEEVERS, H. *New Phytol.*, **49**, 353, 1950.

[17] LATIES, G. G. *Arch. Biochem.*, **20**, 284, 1949.

[18] JAMES, W. O. et EVERETT, S. Inédit.

[19] MAPSON, L. W. et GODDARD, D. R.. *Biochem. J.*, **49**, 592, 1951.

Revue des livres

ASTRONOMIE

MOORE, Patrick: *Guide to the Moon.* Pp. 224, avec 12 planches, 13 figures et une carte. Eyre and Spottiswoode Limited, Londres. 1953. 16s.

La lune est l'astre le plus proche de nous et un petit télescope révèle déjà beaucoup de détails à sa surface. Ceci explique sa popularité auprès des astronomes amateurs ayant à leur disposition des télescopes de taille moyenne et dont les contributions à notre connaissance de la topographie lunaire sont considérables.

M. Moore, lui-même observateur assidu, résume ici l'évolution de ce savoir jusqu'à son état actuel. Le livre sera particulièrement utile à ceux qui disposent de petits télescopes et veulent étudier la lune en plus grand détail. L'observation du relief est compliquée par les changements d'aspect dus aux variations d'éclairage causées par les phases et les librations lunaires. Plus de prudence nous semble nécessaire à l'égard de ces prétendus changements d'aspect et obscurcissements prolongés par des brumes. Il se peut que la lune ait une atmosphère ténue de gaz lourds, mais nous n'en avons pas la certitude; M. Moore, à notre avis, a été trop prompt à en déclarer l'existence. La théorie de l'origine météoritique des cratères circulaires a été fortement renforcée ces dernières années. L'auteur la rejette sans véritable examen et en propose une autre très peu probable qui n'explique pas la brillance des rayons lunaires de façon satisfaisante.

Les derniers chapitres du livre traitent de la possibilité de vie à la surface de la lune et des problèmes de voyage dans l'espace. Il y a plusieurs suppléments utiles, dont une description des principales caractéristiques de l'astre.

H. SPENCER JONES

BIOGRAPHIE

ORE, Oystein: *Cardano, the Gambling Scholar;* avec une traduction de son *Liber de Ludo Aleae* par S. H. Gould. Pp. XIV + 249. Princeton University Press, Princeton; Geoffrey Cumberlege, Londres. 1953. 25s.

En tant que médecin, Cardan eut en Europe une renommée comparable à celle de Vésale. Ce fut aussi un des plus grands mathématiciens du XVIe siècle et son *Ars Magna* est considérée par beaucoup comme la première œuvre marquant un progrès décisif depuis les travaux des Grecs. Ce volume offre une documentation détaillée et de lecture aisée sur la vie de Cardan en général et ses rapports quelque peu critiquables avec les mathématiciens de l'époque, mais il est surtout intéressant pour son exposé de l'application faite par Cardan des mathématiques aux jeux de hasard, vice dominant dès cette époque. Le dernier quart du livre est occupé par une traduction de son *Liber de Ludo Aleae* qui renferme la première étude sérieuse de la théorie des probabilités.

Parmi les quatre illustrations se trouve la gravure bien connue des *Joueurs de cartes* que le Professeur Oystein Ore attribue comme beaucoup à Zuccaro. Il se peut, toutefois, que ce soit l'une de quatre peintures identiques — une pour chacun des joueurs représentés — peintes par John Bettes (1520–1580 environ) et qui existent peut-être encore.

T. I. WILLIAMS

WOOD, Alex: *Thomas Young, Natural Philosopher,* 1773–1829. Œuvre achevée par Frank Oldham. Pp. XX + 355. Cambridge University Press, Londres. 1954. 30s.

Ce beau volume rend un hommage mérité au grand physicien britannique que fut Thomas Young. Natif de Milverton dans le Somerset, il fit preuve de très bonne heure de dons intellectuels remarquables; il lisait presque couramment à l'âge de deux ans et à moins de quatre ans avait fait deux lectures complètes de la Bible. Cette précocité ne fut pas infructueuse et passagère mais se transforma en un don permanent d'assimilation rapide du savoir qui, joint au zèle caractéristique des Quakers, fit de Young l'un des plus grands savants de son époque. Il s'intéressa à un nombre peu ordinaire d'activités et l'étendue et la profondeur de ses recherches n'ont pas été souvent égalées. Il partagea avec Champollion — qu'il devança très probablement — l'honneur d'avoir déchiffré les hiéroglyphes égyptiennes pour la première fois; il fonda la théorie ondulatoire de la lumière; il établit solidement la science de l'optique physiologique; il fut un philologue accompli; il dirigea la publication du *Nautical Almanac* et fut secrétaire du *Board of Longitude.* Mais ce ne sont là que des exemples de la versatilité de son génie.

Le regretté Alex Wood rassembla les matériaux de cette biographie pendant plus de quarante ans au cours des maigres loisirs que lui laissaient ses œuvres sociales et ses fonctions de directeur d'études à *Emmanuel College,* Cambridge, et de maître de conférences de physique. C'est une biographie modèle mais, malheureusement, il ne lui fut pas donné de la terminer et c'est M. Oldham qui s'en est chargé, d'ailleurs avec une parfaite compétence. La présentation et les illustrations sont excellentes.

E. J. HOLMYARD

BIOLOGIE

DARLINGTON, C. D.: *The Facts of Life.* Pp. 467. George Allen and Unwin Limited, Londres. 1953. 35s.

Ce livre retrace d'abord avec humour l'histoire de la génétique en remontant jusqu'à la Bible et passant par la télégonie, le cas Kammerer et Lysenko. Il fait ensuite un tableau d'ensemble réduisant tous les problèmes de l'univers en termes de gènes et de chromosomes et offre en conclusion un nouvel évangile devant résoudre scientifiquement tous les maux de notre temps. Ainsi, les problèmes anciens et nouveaux suivants: le cancer, l'évolution, les langues, la criminalité, les races, les classes sociales, le divorce et l'homosexualité, Freud, la croyance en l'immortalité, l'apogée et la décadence des civilisations et le principe d'indéterminisme sont tous résolus par les gènes. L'auteur fait peu de cas du principe selon lequel une détermination génétique est une norme de réaction plutôt qu'une manifestation de caractères.

Bach, Bernoulli, Darwin «tenaient leurs dons de l'hérédité» (p. 275). Oui peut-être, mais Beethoven, fils d'un ivrogne notoire, était, eugéniquement parlant, un indésirable et Goethe, fils d'un conseiller de Francfort remarquable par sa médiocrité, engendra une descendance tout aussi peu brillante. Ces exemples mettent en doute l'efficacité du remède universel proposé par Darlington, à savoir le contrôle par l'Etat de la fécondation (p. 357). On trouve un «diagramme de l'amour» à la page 327 et, quelque peu déplaisante dans le contexte, une table de la fertilité des taureaux établie d'après les résultats de l'insémination artificielle (p. 337). Le caractère génétique exprimé par cette table qui classe les

sujets en catégories selon le nombre de vaches fertilisées par taureau et par an (de 0 à 3000) — l'équivalent humain de cette dernière catégorie, classe VIII, «donnant un génie poétique supérieur» (p. 341), «détermine le succès ou l'insuccès d'un mariage du point de vue des individus intéressés comme de la société». «Nous comprenons maintenant le mode d'action (des gènes, chromosomes, plasmagènes et virus) dans l'hérédité et la croissance, dans l'infection et l'immunité, dans l'organisme animal et l'esprit humain» (p. 389). En réalité, nous savons seulement que les gènes de la moisissure *Neurospora* gênent la formation de certaines enzymes, que quelques acides aminés sont responsables de la couleur des yeux de la *Drosophile* ou autre trait similaire. A-t-on la moindre idée de la façon dont des chaînes d'acides nucléiques appelées gènes sont capables de produire l'organisation d'une simple mouche ou d'une souris, sans parler du génie musical de la famille Bach ou de la criminalité des jumeaux Lange? «Les matériaux de l'hérédité contenus dans les chromosomes sont ce qui détermine en dernier ressort le cours de l'histoire» (p. 404). Telle est l'explication simple de la condition humaine!

L'influence de la génétique sur la science moderne, pure et appliquée, sur la médecine et les sciences sociales ne peut être exagérée. On se demande cependant si des simplifications trop poussées et des demi-vérités rendront grand service à sa cause. Mais reconnaissons l'habileté du Professeur Darlington à nous offrir une mythologie du gène où ces particules d'acide nucléique jouent le rôle des fées, des furies et des divinités d'antan.

LUDWIG VON BERTALANFFY

BOTANIQUE

KÜHNER, R. et ROMAGNESI, H.: *Flore analytique des champignons supérieurs*. Pp. 556, avec 677 figures dans le texte. Masson et Cie., Paris. 1953. Broché, 7010 frs.; relié, 7970 frs.

Vu la notoriété et la réputation internationale des auteurs, il n'est pas étonnant que la valeur scientifique de leur œuvre mérite les qualificatifs les plus élogieux. La classification de quelque 2500 espèces et variétés de champignons sous les en-têtes Agarics, Bolets et Chanterelles est essentiellement basée sur de nombreuses années d'observation personnelle tout en tenant compte de l'opinion couramment admise d'autres mycologues. Le texte est divisé en sections nettement définies, ce qui facilite grandement les identifications. Il est illustré de nombreux petits croquis, admirablement exécutés, de champignons ou de leurs parties constituantes. Outre l'étude principale de classification, on trouve un supplément de cinquante pages environ sur les espèces vénéneuses, les méthodes d'investigation et la concordance des couleurs. Le livre comprend un glossaire très complet et un index suffisant.

Quelques critiques sont pourtant inévitables. En débutant par l'*Epicrisis* de Fries parue en 1836 au lieu de son *Systema* (1821), les auteurs ont fait preuve d'indifférence coupable envers les lois de la nomenclature internationale; mais c'est peut-être là une qualité plutôt qu'un défaut. De nouvelles espèces, de nouvelles variétés et de nouveaux noms paraissent avec une régularité surprenante, mais sans diagnostic latin ni même de description. La façon dont les genres établis par Fries sont brouillés et reclassés prête souvent à confusion, en dépit de la table de comparaison indispensable entre la classification de ce dernier et le remaniement des auteurs. La division des genres en groupes dits «naturels» dépend souvent d'examens microscopiques minutieux, comme c'est le cas par exemple pour le genre *Tricholoma* où la séparation fondamentale en groupes est basée sur des caractères tels que les spores amyloïdes et les crampons d'hyphes.

Aucune critique ne saurait faire oublier cependant la valeur scientifique de cet excellent ouvrage. Son mérite est de remplir exactement le but qu'il s'est fixé. C'est une des contributions de premier ordre de notre époque vers la solution des difficultés inhérentes à la taxonomie des champignons.

W. H. WILKINS

CHIMIE

COOK, J. W., publié par: *Progress in Organic Chemistry*, Vol. 2. Pp. 212. Butterworths Scientific Publications, Londres. 1953. 42s.

Les six chapitres du livre sont tous l'œuvre de chimistes prenant une part active aux progrès rapides actuellement réalisés dans certaines sections de la chimie organique. Ces brefs exposés seront de la plus grande utilité pour tous les chercheurs dont les travaux se rapportent aux questions étudiées. Les renvois nombreux aux articles originaux encourageront les lecteurs moins spécialisés à les consulter.

A part quelques exceptions relevées dans un seul chapitre, le style est excellent au point de vue littéraire, les fautes d'impression à peu près nulles et l'enthousiasme des auteurs nettement contagieux.

L'étude des trois questions étroitement reliées des triterpènes, du cortisone et des hydrocarbures cancérigènes est si intéressante qu'on oublie l'impression première qu'une place trop importante lui a été accordée. Le choix de cet exposé est entièrement justifié.

Le profane lui-même prendra plaisir à suivre les effets de la théorie sur les expériences et l'emploi de réactifs ou de réactions inhabituels ainsi que l'application des méthodes physiques modernes. Citons par exemple l'hydroxylation microbiologique des dérivés stéraniques à l'important atome de C_{11}, l'utilisation de l'acide −6:6′dinitrodiphénique pour le dédoublement de l'anabasine (±), de l'oxyde de bismuth pour l'oxydation des acyloïnes et de l'oxygène adsorbé sur du charbon actif dans l'étude de la pyridoxamine. Disons, en terminant, que ce volume est comme le précédent un exemple heureux de coopération internationale.

FREDERICK CHALLENGER

INGOLD, C. K.: *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. Pp. 828. G. Bell and Sons Limited, Londres. 1953. 77s. 6d.

Quand le Professeur Ingold fut nommé à la chaire George Fisher Baker de Chimie à Cornell, on espérait certainement que sa parole aiderait à suivre ses nombreuses recherches. Ce livre montre que cet espoir était raisonnable. On peut être sûr que chaque phrase a été mûrie et le lecteur doit s'attendre à réfléchir profondément plutôt qu'à acquiescer sans effort.

Des généralités sur la structure moléculaire, envisagée principalement du point de vue physique, occupent le premier quart du livre dont l'essentiel ne débute qu'à la page 198. Là commence une classification des réactifs et réactions dans le style frappant et réfléchi caractéristique de l'auteur et nous sommes prêts pour l'exposé érudit des questions que l'on associe d'ordinaire avec son nom: substitution aromatique «électrophilique», «substitution» aliphatique nucléophilique, additions et leur rétrogradation etc., le tout parfaitement disposé et abondamment annoté. Le chapitre tardif sur la «substitution» aromatique nucléophilique aurait gagné à citer un véritable

cas de substitution, au sens habituel du mot, comme par exemple celui que rapportèrent Bradley et Robinson en 1932.

Peu de livres de cette importance sont si parfaits. Nous avons là une œuvre philosophique qui fait époque dans le développement de la chimie.

E. E. TURNER

LEDERER, E. et M.: *Chromatography: a review of principles and applications.* Pp. XVIII + 460. Elsevier Publishing Company, Amsterdam. 1953. 60s.

Cette nouvelle édition revue de deux monographies précédemment publiées en français fait des apports utiles sur la question. Elle représente la première tentative — couronnée de succès — de présentation globale du sujet depuis son développement récent. On y constate les deux défauts inhérents à ce genre d'ouvrage. Premièrement, la bibliographie du sujet a été constituée subjectivement; les deux mille œuvres citées ne représentent qu'une petite fraction de l'ensemble. Mais, bien qu'il soit impossible de faire un choix qui plaise à tous, les auteurs offrent ici peu de prise aux critiques; la seule que l'on puisse faire à ce sujet est l'absence d'indication des travaux chromatographiques sur papier de Liesegang, qui méritent d'être mieux connus. Deuxièmement, comme tous les manuels sur une question à développement rapide, le livre date avant même d'être publié. Souhaitons donc que les auteurs ne se contentent pas d'avoir gagné la reconnaissance de tous les chimistes en leur présentant l'essentiel de la chromatographie, mais qu'ils en publient à l'avenir des éditions assez fréquentes.

On note une erreur peu importante qui ne nuit en rien à la valeur pratique du livre: Tswett serait, paraît-il, l'inventeur de la chromatographie. Sans vouloir diminuer le mérite de ce savant qui fit des travaux remarquables et découvrit peut-être indépendamment la chromatographie à colonne d'adsorption, la répétition d'un tel fait est une grande injustice envers la mémoire des tout premiers chercheurs dans ce domaine: Matteucci, Goppelsroeder, Thomson, Way, Reed, Nasse, Engler, Boehm et surtout D. T. Day le chimiste américain des pétroles.

La préparation du livre a dû demander un labeur immense, bien récompensé par sa valeur comme ouvrage de référence. Sans longueurs, il offre une riche mine d'informations sur toutes les branches de la chromatographie et mérite d'être considéré comme l'ouvrage classique sur la question. Nous le recommandons vivement à tous les chimistes qui se devront de la posséder ou de pouvoir le consulter.

T. I. WILLIAMS

RANDALL, J. T. et JACKSON, Sylvia Fitton, publié par: *Nature and Structure of Collagen.* Pp. IX + 269. Butterworths Scientific Publications, Londres. 1953. 42s.

Ce volume fera connaître au public une série d'articles présentés à une conférence organisée par le comité des colloïdes et de biophysique de la *Faraday Society* à *King's College*, Londres en mars 1953. Les 25 articles sont agrémentés de 9 discussions judicieusement espacées, et couronnés d'une excellente bibliographie de 12 pages. Le résultat final est, comme le collagène lui-même, assez inégal. Certaines parties sont bonnes, d'autres plus médiocres, mais il fallait s'y attendre dans une conférence de ce genre, surtout lorsqu'il s'agit d'une question si complexe. Précisons qu'une faible proportion des faits seulement est nouvelle pour le connaisseur en protéines, mais le livre rendra grand service aux débutants et aux curieux. Presque tous les aspects du collagène sont traités plus ou moins longuement, depuis l'histologie classique jusqu'à la constitution moléculaire et par des méthodes comprenant les plus modernes. L'ouvrage est plaisant, atout important dans un domaine qui concerne tout le monde, car le groupe du collagène fait partie d'un plan magistral qui inclut une bonne moitié des protéines fibreuses.

W. T. ASTBURY

GÉOPHYSIQUE

KENDREW, W. G.: *The Climates of the Continents.* Quatrième édition. Pp. 607. Oxford University Press, Londres. 1953. 50s.

Paru en 1922, ce livre devint presque aussitôt un classique et occupe toujours ce rang auprès des étudiants et des professeurs. Le titre en décrit bien le contenu, les deux chapitres d'introduction traitant en termes généraux des climats, de la pression barométrique et des systèmes éoliens mondiaux ne couvrent que quinze pages. Le chapitre III aborde directement le climat africain dans son ensemble, le divisant ensuite en pays ou régions essentiels. Chaque continent est étudié à son tour de la même façon avec six pages de renseignements statistiques sur la température et les précipitations en fin de section.

La troisième édition, publiée en 1937, eut trois réimpressions avant la quatrième. Cette dernière est presque une œuvre nouvelle: elle a été complètement revue, largement augmentée et entièrement recomposée. Les généralités sur les climats ont été rédigées à nouveau selon la météorologie moderne des masses d'air et des fronts. Les tables semblent au premier abord accorder une importance exagérée aux températures et précipitations moyennes mensuelles, mais on relève par ailleurs de nombreuses descriptions courtes et vivantes de manifestations climatiques locales, provenant souvent d'observations faites par les habitants du pays. L'Antarctique a maintenant un chapitre attitré, mais non l'Arctique qui n'est pas un continent. Le choix des régions est discutable, étant déterminé par les matériaux disponibles ou par les préférences de l'auteur. Ainsi, l'Amérique du Nord est traitée comme un tout suivi d'un chapitre sur les régions climatiques du Canada et d'un autre sur la Californie. Le livre a de la valeur et rendra service pendant de longues années.

L. DUDLEY STAMP

PALÉONTOLOGIE

PIVETEAU, Jean, publié sous la direction de: *Traité de Paléontologie.* Volume III. *Les formes ultimes d'Invertébrés: morphologie et évolution. Onychophores — Arthropodes — Echinodermes — Stomocordes.* Pp. VIII + 1063, avec 1274 figures et 17 planches. Masson et Cie., Paris. 1953. Broché, 9600 frs; relié, 10 320 frs.

Il y a soixante ans K. A. v. Zittel terminait son fameux traité de paléontologie, l'œuvre de sa vie. Récemment, le Professeur Jean Piveteau, de la Sorbonne, entreprit la publication d'un ouvrage similaire et, moins d'un an après la parution des deux premiers volumes, en présente le troisième consacré aux invertébrés supérieurs. Les années écoulées depuis l'œuvre de Zittel ont considérablement accru l'ampleur de nos connaissances et la compréhension de la corrélation des êtres vivants, comme il paraît ici. L'un des changements les plus frappants effectués dans le système de classification a trait à l'espèce disparue des Graptolithes. Considérés tout d'abord comme des végétaux et classés par

Zittel parmi les Hydraires, on sait maintenant qu'ils sont parents des Ptérobranchiées et appartiennent au groupe des Stomocordes, occupant ainsi une position intermédiaire entre les Echinodermes et les Chordés.

Le traité de Zittel était entièrement son œuvre et, par conséquent, d'un caractère remarquablement uniforme. Mais de nos jours, il est impossible à un seul homme de dominer l'ensemble de la paléontologie. Le Professeur Piveteau s'est donc assuré la collaboration d'un certain nombre de paléontologistes. Voici les noms des rédacteurs des différentes sections: F. M. Bergounioux, L. Cuénot, C. Dechaseau, M. Deflandre-Rigaud, N. Grekoff, P. Hupe, D. Laurentiaux, J. Piveteau, J. Roger, H. et G. Termier, G. Ubachs et G. Waterlot. Comme ils disposaient d'une liberté complète dans l'exécution du travail, le résultat est très varié. Les illustrations sont abondantes et d'excellente qualité tout au long de l'ouvrage.

L'accent est sur l'aspect zoologique et la stratigraphie semble avoir été négligée parfois. La systématique ne dépasse pas les genres dans l'ensemble. La bibliographie rendra service tout en étant incomplète. En conclusion, ce livre apportera une aide indispensable aux recherches paléontologiques.

EMIL KUHN-SCHNYDER

PHYSIQUE

HEISENBERG, W.: *Nuclear Physics*. Pp. 224. Methuen and Company Limited, Londres. 1953. 12s. 6d.

Nous avons ici la traduction d'une série de conférences revues en 1948 et destinées, selon l'auteur, «à ceux qui, tout en s'intéressant aux sciences naturelles, n'ont aucune expérience de physique théorique et, pourtant, sont assez à l'aise en physique». Elles remontent en effet tout au début, traitant des atomes et des molécules comme des électrons, protons et neutrons. La radioactivité classique est bien présentée et on trouve un bon exposé très complet de la relation entre la masse ou énergie de liaison du noyau et le nombre de protons et de neutrons qu'il renferme. Vu que l'ouvrage n'emploie pas de mathématiques, il fait un compte rendu remarquablement clair des principaux aspects des forces qui unissent les noyaux et de quelques-unes des théories qui essaient de les expliquer. Par ailleurs, la question des niveaux d'énergie aurait pu être mieux exploitée. Le chapitre sur les méthodes expérimentales, trop court pour être poussé, aidera cependant à comprendre la partie théorique. On trouve un bon exposé des applications jusqu'en date de la révision du texte et un article de l'auteur paru dans *Nature* en 1947 sur les recherches atomiques allemandes pendant la guerre. A beaucoup d'égards le livre convient parfaitement au genre de lecteurs auquel il s'addresse et, comme il est habituel chez Heisenberg, fera beaucoup pour stimuler la réflexion de ceux qui ont des connaissances plus vastes.

Quelques points de la revue historique sont pourtant discutables. Les Epicuriens, représentés par Lucrèce, ne croyaient pas en un monde déterministe. Ils introduisirent au contraire une sorte de déviation bizarre et arbitraire des atomes en mouvement, que Lucrèce appela *clinamen* et à laquelle les «incertitudes» de Heisenberg correspondent étrangement, dans le but précis de rompre la chaîne causale «de peur que cause succède à cause à l'infini». Lucrèce alla même jusqu'à faire cette hypothèse pour expliquer le libre arbitre:

Unde est haec inquam fatis avolsa potestas
per quam progredimur quo ducit quemque voluntas.

C'est pourquoi je dis que chacun arrache au destin
Le pouvoir de marcher là où sa volonté le conduit.

Enfin, on se demande pourquoi Hittorf est cité comme ayant découvert le rapport charge-masse des rayons cathodiques, car, quels que furent ses travaux préliminaires, on ne peut les comparer aux expériences classiques de J. J. Thomson, Weichert ou Kaufmann.

G. P. THOMSON

BIKERMAN, J. J.: *Foams: Theory and Industrial Applications*, avec des chapitres de PERRI, J. M., BOOTH, R. B. et CURRIE, C. C. Pp. 347, avec des illustrations en demi-teintes et des figures. Reinhold Publishing Corporation, New York. 1953. 80s.

Ce livre offre une documentation unique et extrêmement variée sur les écumes et, à ce titre, rendra grand service à un nombre considérable de lecteurs et surtout aux industriels dont les opérations soit dépendent de la formation d'écumes, soit en sont gênées. Les questions traitées comprennent la constitution des écumes, leurs propriétés mécaniques, électriques et optiques, leur vitesse d'écoulement et leur emploi dans la séparation des solutions; on trouve aussi des pages sur les écumes utilisées dans la lutte contre le feu et les méthodes employées pour déterminer leur efficacité, sur le procédé de flottation par écume dans la séparation des minéraux et sur les corps destructeurs de mousse. On relève de nombreuses notes renvoyant aux articles et aux brevets originaux — certaines parties du livre ne sont véritablement que des comptes rendus de brevets. Il y a une part importante de théorie disséminée à travers l'ouvrage, mais elle n'est ni bien coordonnée ni originale et le chapitre sur l'aspect théorique des écumes est loin d'être à jour.

N. K. ADAM

TECHNOLOGIE

PERUCCA, Eligio, publié sous la direction de: *Dizionario d'Ingegneria*. Volume III, FOS–MOS. Pp. VIII + 1043, avec 2100 figures et 4 planches. Unione Tipografico-Editrice Torinese, Turin. 1953. 1200 lires.

Ceux qui ont eu l'occasion, en Italie ou ailleurs, de consulter les deux volumes précédents du dictionnaire, passés en revue dans notre numéro d'avril 1953, attendaient certainement ce dernier avec impatience. C'est une véritable mine d'informations à jour, faite de petites monographies toutes écrites par des spécialistes et de grande utilité pour beaucoup outre les ingénieurs. Citons en particulier les paragraphes sur les mesures et les systèmes d'unités. Les références de rappel sont un des bons points de l'ouvrage, car elles permettent de trouver les renseignements désirés sans savoir sous quelle rubrique ils se trouvent.

Il est évident que chacun n'y verra pas son sujet favori traité assez amplement — par exemple, pour l'auteur de ce compte rendu, ce serait la photoconductivité. De même, le niveau de connaissances demandé du lecteur n'est pas entièrement uniforme. Les notes bibliographiques sont peu nombreuses et on a l'impression que certaines parties auraient pu être plus détaillées. La classification décimale universelle des termes aurait aussi rendu grand service aux lecteurs étrangers, mais cela seul constituerait une tâche considérable.

Les illustrations sont excellentes et la présentation très bonne dans l'ensemble; presque pas de fautes d'impression.

L. PINCHERLE

Livres reçus

(*Note.* La mention à cette page n'exclut pas la possibilité de revue ultérieure.)

AGRICULTURE

JACKS, G. V.: *Soil.* Pp. 221. Thomas Nelson and Sons Limited, Londres. 1954. 12s. 6d.

WALLACE, T. et MARTIN, J. T. (publié par): *Insecticides and Colonial Agricultural Development.* Comptes rendus du 6ème Symposium organisé par la Colston Research Society, 23–27 mars, 1953. Pp. 169. Butterworths Scientific Publications, Londres. 1954. 30s.

ART DE L'INGÉNIEUR

FLÜGGE-LOTZ, I.: *Discontinuous Automatic Control.* Pp. 168. Princeton University Press, Princeton; Geoffrey Cumberlege, Londres. 1954. 32s. 6d.

SACHS, Karl: *Elektrische Triebfahrzeuge.* Vols. I et II. Pp. XV + 700 et XII + 696, respectivement. Verlag Huber und Co., Frauenfeld. 1953. Fr. suisses 65 chaque volume.

ASTRONOMIE

DUFAY, J.: *Nébuleuses Galactiques et Matière Interstellaire.* Pp. 492. Editions Albin Michel, Paris. 1954. 1650 fr.

BIOLOGIE

Convegno sulle Vitamine — Milano, 1953. Pp. LIX + 883 + XXVII. Consiglio Nazionale delle Ricerche, Rome. 1953. 4000 lires.

GRAY, Annie P.: *Mammalian Hybrids.* Pp. 144. Commonwealth Agricultural Bureaux, Farnham Royal, Bucks. 1954. 21s.

HALDANE, J. B. S.: *The Biochemistry of Genetics.* Pp. 144. George Allen and Unwin Limited, Londres. 1954. 15s.

HUXLEY, Julian, HARDY, A. C. et FORD, E. B. (publié sous la direction de): *Evolution as a Process.* Pp. 367. George Allen and Unwin Limited, Londres. 1954. 25s.

JANOT, M.-M. et KEUFER, J.: *Mécanismes Biochimiques de l'Activité des Antibiotiques.* Pp. 74. Masson et Cie., Paris. 1954. 670 fr.

NILSSON, H.: *Synthetische Artbildung.* Pp. 1303. C. W. K. Gleerup, Lund. 1953. Deux volumes; broché 225, cartonné 250 couronnes suédoises.

SNELL, E. E. (publié sous la direction de): *Biochemical Preparations.* Vol. 3. Pp. 128. John Wiley and Sons Inc., New York; Chapman and Hall Limited, Londres. 1953. 28s.

TRACEY, M. V.: *Principles of Biochemistry: A Biological Approach.* Pp. 194. Sir Isaac Pitman and Sons Limited, Londres. 1954. 20s.

Viruses. Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology. Vol. XVIII. Pp. 301 + XVI. The Biological Laboratory, Cold Spring Harbor, New York. 1954. $8.

BOTANIQUE

BÄRNER, J.: *Bibliographie der Pflanzenschutz-Literatur,* Vols. I et II, 1940–45. Pp. 1308. Verlag Paul Parey, Berlin. 1953. DM. 97

HESLOP-HARRISON, J.: *New Concepts in Flowering-plant Taxonomy.* Pp. 135. William Heinemann Limited, Londres. 1953. 6s.

LOOMIS, W. E. (publié par): *Growth and Differentiation in Plants.* Pp. 458. The Iowa State College Press, Iowa. 1953. 56s. 6d.

SCHERY, R. W.: *Plants for Man.* Pp. 564. George Allen and Unwin Limited, Londres. 1954. 70s.

CHIMIE

BENTLEY, K. W.: *The Chemistry of the Morphine Alkaloids.* Pp. 433. Oxford University Press, Londres. 1954. 50s.

Chemical Nomenclature: Symposium on Chemical Nomenclature, September 1951. Pp. 112. American Chemical Society, Washington. 1953. $2,50.

PALMER, W. G.: *Experimental Inorganic Chemistry.* Pp. 577. Cambridge University Press, Londres. 1954. 50s.

REES, A. L. G.: *Chemistry of the Defect Solid State.* Pp. 136. Methuen and Company Limited, Londres; John Wiley and Sons Inc., New York. 1954. 8s. 6d.

ROSSINI, F. D., MAIR, B. J., et STREIFF, A. J.: *Hydrocarbons from Petroleum.* Pp. 556. Reinhold Publishing Corporation, New York; Chapman and Hall Limited, Londres. 1954. 148s.

TOMKEIEFF, S. I.: *A New Periodic Table of the Elements.* Pp. 30. Chapman and Hall Limited, Londres. 1954. 10s.

GÉOLOGIE

CLOOS, H. (traduit de l'allemand par GARTSIDE, E. B.): *Conversation with the Earth.* Pp. 427. Routledge and Kegan Paul Limited, Londres. 1954. 30s.

NIGGLI, P. (traduction anglaise de PARKER, R. L.): *Rocks and Mineral Deposits.* Pp. XIII + 559. W. H. Freeman and Company, San Francisco; Bailey Bros. and Swinfen Limited, Londres. 1954. 102s.

Petrography. An Introduction to the Study of Rocks in Thin Sections. Pp. X + 406. W. H. Freeman and Company, San Francisco; Bailey Bros. and Swinfen Limited, Londres. 1954. 56s.

INDUSTRIE

British Plastics Year Book 1954. Pp. 600. Iliffe and Sons Limited, Londres. 1954. 30s.

HASSMANN, H. (traduction anglaise de LEESTON, A. M.): *Oil in the Soviet Union.* Pp. 173. Princeton University Press, Princeton; Geoffrey Cumberlege, Londres. 1954. 30s.

VAROSSIEAU, W. W.: *Forest Products Research and Industries in the United States.* Pp. XII + 796. J. M. Meulenhoff, Amsterdam. 1954. 45 florins.

PHYSIQUE

Annual Review of Nuclear Science. Vol. 3. Pp. 412. Annual Reviews Inc., Stanford, Californie. 1953. $7.

BAK, B.: *Elementary Introduction to Molecular Spectra.* Pp. 125. North Holland Publishing Company, Amsterdam. 1954. 9 florins.

DE BROGLIE, L.: *The Revolution in Physics.* Pp. 310. Routledge and Kegan Paul Limited, Londres. 1954. 18s.

DEAN, G.: *Report on the Atom.* Pp. 288. Eyre and Spottiswoode Limited, Londres. 1954. 16s.

RAMSEY, N. F.: *Nuclear Moments.* Pp. 169. John Wiley and Sons Inc., New York; Chapman and Hall Limited, Londres. 1954. 40s.

SWAINGER, K.: *Analysis of Deformation,* Vol. I: *Mathematical Theory.* Pp. 285. Chapman and Hall Limited, Londres. 1954. 63s.

YARWOOD, T. M.: *Acoustics.* Pp. 346. Macmillan and Company Limited, Londres. 1953. 15s.

SCIENCES GÉNÉRALES

SCHRÖDINGER, E.: *Nature and the Greeks.* Pp. 97. Cambridge University Press, Londres. 1954. 10s. 6d.

Notes biographiques sur les collaborateurs

E. N. DA C. ANDRADE

Est né à Londres en 1887 et a étudié aux Universités de Londres, Manchester et Heidelberg ainsi qu'au Laboratoire Cavendish de Cambridge. Fut nommé en 1928 à la chaire Quain de Physique à l'Université de Londres. Il enseigna quelques années à l'*Artillery College* (appelé maintenant *Military College of Science*). En janvier 1950, il fut nommé Directeur de la *Royal Institution of Great Britain* et du *Davy Faraday Research Laboratory*, mais en 1952 donna sa démission. Il est Membre Correspondant de l'Académie des Sciences.

D. A. WITTOP KONING

Naquit en 1911 et étudia la pharmacie à l'Université Municipale d'Amsterdam. Il est conservateur du Musée d'Histoire Médico-Pharmaceutique de cette ville et Trésorier de l'Union d'Histoire des Sciences. Ses œuvres comprennent: *Nederlandse Gewichten* (1953), *Nederlandse Vijzels* (1953) et *Art and Pharmacy* (1950). Un livre sur les bocaux pharmaceutiques en faïence (*Delftse Apothekerspotten*) est sous presse.

ADRIEN JAQUEROD

Est né à Genève en 1887 et a accédé en 1905 au poste de Professeur de Physique et de Mécanique pure à l'Université de Neuchâtel. Est actuellement professeur honoraire. [Il a fait paraître des articles sur les 'gaz, sur l'élasticité, sur les écarts de la loi de Hooke, la chronométrie et les propriétés des verres. En 1920 il créa le Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères qu'il dirigea jusqu'en 1950.

F. I. G. RAWLINS

Né à Londres, 1895; étudia aux Universités de Cambridge, Edimbourg et Marbourg. Conseiller scientifique à la *National Gallery* depuis 1934 et conservateur délégué depuis 1948. Auteur de nombreux articles dans *Technical Studies in the Field of the Fine Arts* et autres revues traitant de l'application des méthodes scientifiques en peinture. Il est vice-président et secrétaire général de l'Institut International pour la conservation des objets de musée et rédacteur de *Studies in Conservation*.

A. E. A. WERNER

Naquit à Dublin en 1911. Etudia à *Trinity College*, Dublin, et à l'Université de Fribourg-en-Brisgau. Il fut ensuite chargé de cours de Chimie à l'Université de sa ville natale où il fit des recherches sur la chimie des uréides. Il est maintenant chargé de recherches chimiques à la *National Gallery*, Londres depuis 1948.

SIR RUDOLPH PETERS

Né à Londres en 1889, est Professeur de Biochimie à l'Université d'Oxford depuis 1923 et Fellow de *Trinity College*, Oxford. Il est Docteur *honoris causa* de l'Université de Paris, Docteur honoraire de Médecine des Universités, de Liège et d'Amsterdam et Docteur-ès-sciences honoraire de l'Université de Cincinnati. Il est membre étranger de plusieurs académies. Il a étudié à *Kings College*, Londres, à l'Université de Cambridge et à *St. Bartholomew's Hospital* (Londres). Au cours de son enseignement de la biochimie à Cambridge, il s'intéressa à la question des vitamines et poursuivit cette étude à Oxford. En 1930, il démontra pour la première fois l'action d'une vitamine *in vitro*, ce qui l'amena à prouver la relation intime de cette vitamine (B_1) avec le métabolisme de l'acide pyruvique et à faire l'investigation des «lésions biochimiques».

W. O. JAMES

Né à Londres en 1900, fit ses études aux Universités de Reading et de Cambridge. Etudia la nutrition des plantes en potassium sur les terrains d'essai de Rothamsted. Chargé de cours de Botanique à l'Université d'Oxford, il est aussi Directeur de l'*Oxford Medicinal Plants Scheme* qui s'occupe de la culture des plantes médicinales en Grande-Bretagne et étudie le métabolisme des alcaloïdes chez les Solanacées. Est un des rédacteurs du *New Phytologist*. A publié: *The Biology of Flowers* (en collaboration avec A. R. Clapham), *Plant Respiration*, quelques manuels bien connus et de nombreux articles traitant de diverses branches de la botanique.